BnF Gallica

Leçons sur la théorie des gaz. Partie 1 / L. Boltzmann,... ; traduites par A. Gallotti,... ; avec une introduction et [...]

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

BnF Gallica

Boltzmann, Ludwig (1844-1906). Auteur du texte. Leçons sur la théorie des gaz. Partie 1 / L. Boltzmann,... ; traduites par A. Gallotti,... ; avec une introduction et des notes de M. Brillouin,.... 1902-1905.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
- La réutilisation non commerciale de ces contenus ou dans le cadre d'une publication académique ou scientifique est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source des contenus telle que précisée ci-après : « Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France » ou « Source gallica.bnf.fr / BnF ».
- La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service ou toute autre réutilisation des contenus générant directement des revenus : publication vendue (à l'exception des ouvrages académiques ou scientifiques), une exposition, une production audiovisuelle, un service ou un produit payant, un support à vocation promotionnelle etc.

CLIQUER ICI POUR ACCÉDER AUX TARIFS ET À LA LICENCE

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

- des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
- des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter
utilisation.commerciale@bnf.fr.

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

MATIVET 1969

8°R
18040

L. BOLTZMANN,
PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE LEIPZIG.

LEÇONS
SUR
LA THÉORIE DES GAZ

TRADUITES

Par A. GALLOTTI,
Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Professeur au Lycée d'Orléans,

BIBLIOTHÈQUE NATIONALE
RF
IMPRIMÉS

AVEC UNE
INTRODUCTION ET DES NOTES

DE M. BRILLOUIN,
Professeur au Collège de France.

PREMIÈRE PARTIE.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1902

LEÇONS

SUR

LA THÉORIE DES GAZ.

BIBLIOTHÈQUE NATIONALE
R.F.
IMPRIMÉS.
7560
8° R
18040

28651 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

L. BOLTZMANN,
PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE LEIPZIG.

LEÇONS
SUR
LA THÉORIE DES GAZ

BIBLIOTHÈQUE NATIONALE
R. F.
IMPRIMÉS

TRADUITES

Par A. GALLOTTI,
Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Professeur au Lycée d'Orléans,

AVEC UNE

INTRODUCTION ET DES NOTES

DE M. BRILLOUIN,
Professeur au Collège de France

PREMIÈRE PARTIE.

Dépôt Légal
Seine
No. 3006
1902

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1902
(Tous droits réservés.)

L'HYPOTHÈSE MOLÉCULAIRE

DANS

LA THÉORIE DES GAZ.

APERÇU HISTORIQUE.

I.

1. Dans la théorie des gaz, comme dans toute théorie, il faut distinguer les idées fondamentales et leur traduction en langage mathématique; les unes, directement tirées de l'observation des faits les plus vulgaires, suggérant toute une série de conséquences, générales mais sans précision numérique; l'autre, enchaînant avec rigueur et précision — autant que possible — des conséquences particulières d'une traduction mathématique, ordinairement imparfaite, de ces mêmes idées générales. Ce qu'il faut d'abord considérer pour décider si une théorie mérite l'attention, c'est le caractère des idées générales qu'elle met en œuvre, et non la manière dont elle les met en œuvre. Ces idées sortent-elles spontanément de l'observation, se rattachent-elles à toute une série d'idées analogues et cohérentes, relatives à un vaste ensemble de phénomènes dont ceux que l'on veut étudier font naturellement partie? Simples au point de départ, paraissent-elles grosses de conséquences variées et nombreuses, naturellement issues de l'idée première? Alors, quelque imparfait qu'en puisse être le développement

mathématique, quelque prise que présentent au doute certaines démonstrations, quelque contestables que paraissent certains résultats, la théorie mérite l'attention et l'étude approfondie.

2. Il est en effet extrêmement rare, dans l'étude de la nature, que l'on puisse instituer des expériences à la fois assez simples d'interprétation et assez précises pour que la traduction mathématique en soit immédiate et sans ambiguïté ; et, même dans ce cas, l'interprétation des résultats théoriques en langage physique est souvent assez difficile pour que la découverte des lois les plus importantes soit due à de purs expérimentateurs ; on l'a bien vu lorsque Maxwell retrouva dans les théories déduites des expériences de Coulomb et d'Ampère, tant de résultats observés par Faraday et son mode de représentation des phénomènes. D'ordinaire, les expérimentateurs, tantôt par un travail obscur de la pensée, tantôt par une discussion consciente, tirent de leurs observations — de celles qu'ils publient comme de toutes celles qui ont abouti à des insuccès — une certaine représentation des phénomènes qu'ils étudient, à l'aide de laquelle ils puissent, presque intuitivement, rattacher les résultats aux causes et aux circonstances générales, au moins qualitativement. Quand cette représentation a, dans quelques-unes de ses parties, un caractère arithmétique ou géométrique, ou surtout mécanique, qui permette un raisonnement précis, l'expérimentateur tente souvent de le faire ; mais souvent aussi le problème mathématique n'apparaît d'abord que d'une manière confuse, mal posée, inabordable, et l'expérimentateur, sans se laisser arrêter par cet obstacle, guidé par tout ce qu'il a observé, tente de deviner la solution, et recourt à l'expérience pour savoir si elle est juste.

3. A ce premier stage, l'expérimentateur a fourni à la Science des vues générales sur les causes et la nature du phénomène qu'il étudie, des résultats d'expérience exacts, et des aperçus ou des embryons de raisonnement, incomplets et imprécis, rattachant les résultats aux vues générales. Telle est la matière sur laquelle va travailler le physicien-géomètre, curieux de la

nature; loin d'être rebuté par l'insuffisante précision des vues générales, il trouvera son plaisir à les coordonner, à éliminer celles qui sont ou superflues ou incompatibles, et à choisir, pour y concentrer ses efforts, soit la voie qu'il paraît possible de parcourir avec le plus de rigueur mathématique, soit celle qui promet les résultats les plus importants, même au prix de quelques audaces et d'aperçus hypothétiques. Car, si la rigueur seule est définitive, elle n'est pas seule intéressante.

II.

4. Envisagée ainsi, la théorie moléculaire des gaz est une des plus intéressantes et des plus importantes qu'on puisse prendre comme sujet d'étude, et j'ose dire, des plus vraies et des plus fécondes.

L'idée fondamentale dérive directement de l'observation : les gaz, les vapeurs, les liquides, se diffusent, malgré la pesanteur; ils sont donc formés de parties en mouvement, par opposition aux solides, et surtout aux solides cristallins dont la forme se conserve. Les solides et les liquides donnent d'autant plus facilement naissance aux vapeurs, les vapeurs et les gaz se diffusent d'autant plus vite que la température est plus élevée; l'agitation des parties croît donc avec la température; pourquoi ne pas la prendre comme mesure de la température?

Ces particules agitées, frappant les parois des vases à coups redoublés, exerceront une pression moyenne, fonction de leur nombre par le nombre des coups, et de leur agitation par la force vive; Bernoulli retrouve ainsi la loi de Mariotte, et prenant, il y a plus d'un siècle et demi, la force vive moléculaire comme mesure de la température, *fait des mesures* de températures météorologiques sur l'échelle absolue qui marque 1 pour l'eau bouillante (373° dans nos notations), un demi-siècle avant Charles et Gay-Lussac.

Si d'ailleurs ces particules ont un volume appréciable, Bernoulli remarque que la loi de Mariotte cessera d'être vraie aux

fortes pressions. Ainsi la théorie se montrait dès le début trop féconde, elle devançait l'expérience.

5. Plus tard, lorsque Clausius l'eut remise en honneur, n'en a-t-il pas été de même? Les vitesses des molécules, supérieures à la vitesse du son, semblaient incompatibles avec la lenteur de la diffusion. Remontant à l'idée mère, remarquant que la diminution de compressibilité observée par Regnault aux hautes pressions, et le fait de la condensation à l'état liquide, permettent d'assigner un volume propre aux molécules réparties dans un vase à l'état de vapeur ou de gaz, Clausius en découvre une autre conséquence : les molécules ne se meuvent pas longtemps en ligne droite, elles se rencontrent, se dévient et ces chocs ralentissent d'autant plus la diffusion que les molécules sont plus nombreuses et plus grosses; on peut donc fixer un chemin *moyen* de libre parcours, une durée *moyenne* de libre parcours, entre deux chocs. Ce chemin moyen intervient dans tous les phénomènes de diffusion de la matière, de la chaleur, du mouvement, de l'électricité. Laissant de côté la difficulté de faire un raisonnement rigoureux, n'est-il pas évident qu'il s'agit d'une notion directement tirée de l'idée mère de la théorie, et d'une importance capitale, car elle permet de construire un mécanisme de diffusion, c'est-à-dire de transformation irréversible, au moyen d'éléments dont toutes les propriétés mécaniques sont réversibles. Les lois de cette diffusion seront toutes commandées par la notion de ce chemin moyen. De tous ces phénomènes, c'est celui de la diffusion du mouvement, ou *viscosité*, qui a été étudié avec le plus de précision; le chemin moyen est directement lié au coefficient de viscosité dynamique η; il est proportionnel à la longueur $\eta : \sqrt{p\rho}$, en appelant p et ρ la pression et la densité du gaz [1]. Au moins comme ordre de grandeur et comme loi de variation avec la température, le chemin moyen déduit de la viscosité convient pour la diffusion de la matière et de la chaleur. Il permet de remonter

---

[1] Le coefficient de proportionnalité, purement numérique, voisin de 1,8, ne peut être obtenu que par un développement complet de la théorie.

aux dimensions absolues des molécules, et ces dimensions ainsi obtenues par Lochsmidt sont d'accord avec celles qu'on peut déduire de considérations toutes différentes (1).

6. A température constante, la théorie indique que ce chemin moyen est inversement proportionnel à la densité, et l'expérience vérifie cette conséquence de la théorie avec la plus extrême rigueur. Des phénomènes particuliers doivent donc apparaître quand les dimensions des vases sont comparables au chemin moyen; ce sont précisément ceux que Crookes a découverts, et que met en évidence son *radiomètre*. Aux très faibles pressions, les inégalités de température font naître des tensions intérieures qui donnent à un moulinet un mouvement de rotation de sens opposé à celui qu'il prend sous la pression atmosphérique (2). A la pression atmosphérique, ces mouvements proviennent de l'entraînement par les courants d'ensemble de la masse gazeuse, ceux que nous révèlent les poussières ou les fumées, et qui ne relèvent que des lois ordinaires de l'aérodynamique, c'est-à-dire des lois de compressibilité et de dilatation du milieu traité comme continu; aux basses pressions et dans d'assez petits vases, le renversement du mouvement montre que d'autres propriétés interviennent, précisément lorsque la distance des régions inégalement chaudes est devenue un petit multiple du chemin moyen et superpose ou substitue partiellement au transport d'énergie de proche en proche par diffusion ou circulation, un transport direct par bombardement d'une paroi à l'autre.

7. Mais ce n'est pas seulement dans cette direction que la notion du chemin moyen ouvre des aperçus nouveaux. Tandis que l'influence de la pression se montrait entièrement conforme à la théorie, celle de la température réservait des surprises. Le

---

(1) *Voir* Lord Kelvin, *La grandeur des Atomes,* dans *Conférences scientifiques et Allocutions,* trad. par Lugol; Gauthier-Villars.

(2) Maxwell, *On stresses in rarefied gases* (*Phil. Trans.,* 1879). — Brillouin, *Théorie moléculaire des gaz. Diffusion du Mouvement et de l'Énergie* (*Ann. Chim. et Phys.,* août 1900).

frottement interne, la conductibilité, la diffusion, subissent tous une influence de la température plus grande que celle prévue par la théorie cinétique pure, dans laquelle on traite les molécules mobiles comme des sphères dures, de diamètre fixe ([1]). Cette influence est plus marquée pour les gaz facilement liquéfiables que pour les gaz permanents, d'où une complication plus grande dans la diffusion de deux gaz que dans la viscosité ou la conductibilité d'un seul. Des expériences très nombreuses et très étendues qui ont été faites surtout sur la viscosité, on peut déduire l'énoncé général suivant : les boules représentatives des molécules ont pour chaque matière un diamètre indépendant de la nature de la diffusion considérée, indépendant de la pression du gaz, mais fonction de la température. Y a-t-il là de quoi nous étonner? Quel est le physicien qui pouvait accepter autrement que comme une première approximation très grossière cette représentation des molécules comme des boules impénétrables? Acceptant l'idée générale de la constitution moléculaire des corps, la représentation des molécules par des boules impénétrables ne nous donnerait que le solide ou le liquide incompressible, indilatable, et sans cohésion, l'amas de sable. Donc, dans les solides et les liquides, il faut au moins douer la boule d'une action attractive dans un domaine peu étendu, pour avoir la cohésion ; il faut remplacer l'impénétrabilité absolue de la boule par une répulsion extrêmement énergique pour trouver la compressibilité si rapidement décroissante en passant du liquide au solide. La matière chimique n'emplit plus la boule, comme on aurait pu en faire la grossière hypothèse ; elle est concentrée dans des volumes probablement beaucoup plus petits, à en juger par la transparence d'un grand nombre de corps. Le diamètre calculé à partir du chemin moyen n'est plus le diamètre fixe d'une boule dure, c'est le diamètre d'un domaine de répulsion énergique de la molécule.

8. Ces notions, conséquences inévitables de l'hypothèse moléculaire appliquée aux solides et aux liquides, nous fournissent

---

([1]) *Voir* Ch. I, § 12, p. 74; en particulier p. 80.

tout naturellement la seconde approximation dont nous avons besoin pour la théorie des gaz. Au moment des *rencontres*, ne disons plus des *chocs*, deux molécules se rapprochent temporairement comme elles sont rapprochées en permanence dans un solide; elles pénètrent dans leurs domaines d'attraction puis de répulsion mutuelle, et s'en échappent ensuite. Leur distance de choc n'est plus une grandeur définie; elle dépend de toutes les circonstances de la rencontre; pour une direction déterminée de la vitesse relative, l'enveloppe des trajectoires de l'une des molécules, par rapport à l'autre, n'est plus une demi-sphère prolongée par le cylindre tangent au contour apparent; c'est une surface de révolution, ouverte en forme de paraboloïde si on néglige le domaine d'attraction; elle est fermée par derrière en forme ovoïde si on tient compte de ce dernier domaine. Mais quelle que soit la forme de cette surface liée à la loi d'attraction et de répulsion admise pour la molécule, on peut, dans les paramètres nécessaires pour la définir, en trouver un qui joue, dans la définition du chemin moyen, le même rôle que le diamètre des boules de première approximation. Il est évident que la pénétration dans le domaine répulsif sera d'autant plus profonde, la surface limite d'autant plus resserrée, le diamètre fictif d'autant plus petit, que la vitesse moyenne des molécules est plus grande, c'est-à-dire la température plus élevée. Ainsi sans préciser davantage, le diamètre fictif est indépendant de la pression du gaz, il décroît quand la température s'élève; la viscosité croît plus vite que pour des boules fixes. C'est le caractère qualitatif de la loi expérimentale immédiatement déduit de l'hypothèse moléculaire dans ses traits généraux.

9. Ainsi, dans les gaz, l'hypothèse moléculaire, d'accord avec l'expérience, nous conduit à attribuer aux molécules un diamètre fictif indépendant de la pression, mais décroissant quand la température s'élève; cependant, les gaz, comme les liquides, comme les solides, se dilatent par la chaleur. La même hypothèse moléculaire, si nous supposions les molécules immobiles, conduirait à regarder les solides comme compressibles, mais non dilatables par la chaleur; mais si nous regardons, comme nous

l'imposent tous les phénomènes de rayonnement lumineux et thermique, les molécules des solides comme agitées autour de leur position d'équilibre, d'autant plus que la température est plus élevée, n'est-il pas évident que le diamètre du domaine répulsif moyen s'accroît d'une grandeur de même ordre que l'amplitude des mouvements d'agitation du centre de la molécule?

La simple différence de nature des mouvements d'agitation dans les gaz et dans les solides conduit donc à regarder le diamètre fictif de la molécule comme croissant avec la température dans le solide, décroissant dans le gaz. Dans l'un et l'autre cas, c'est la même loi d'attraction et de répulsion qui doit servir à l'explication des deux phénomènes. De là, l'intérêt des mesures de viscosité des gaz en fonction de la température. On peut dès à présent regarder comme probable que la répulsion, qui seule intervient énergiquement, est plus rapide que l'inverse de la cinquième puissance de la distance, et se rapproche de la dixième puissance. Mais, autant du moins que l'imperfection d'une théorie extrêmement difficile permet d'en juger, il n'est pas probable que ce soit une simple puissance de la distance qui intervienne ici.

10. Mais ce n'est pas seulement dans les divers phénomènes de diffusion des gaz qu'interviennent les actions moléculaires à distance, c'est aussi dans la loi de compressibilité du gaz. Dès que la densité est un peu grande, les actions mutuelles peuvent intervenir pour résister à la pression, au même titre que la force vive d'agitation. Changeant de méthode de calcul, Clausius, en même temps qu'Yvon Villarceau, découvrait le théorème de Mécanique si précieux pour les mouvements *stationnaires*, connu sous le nom de *théorème du viriel*. On sait avec quel succès, après les expériences mémorables d'Andrews et la découverte du point critique et de la continuité des états gazeux et liquide, M. van der Vaals a tiré de l'hypothèse moléculaire tous les traits généraux du phénomène. Que la formule de M. van der Vaals soit insuffisante, cela est certain : cette formule ne reflétait que le caractère le plus général de l'hypothèse, à savoir l'existence simultanée d'un mouvement d'agitation dont la

force vive moléculaire correspond à la température absolue, et d'actions mutuelles à distance; la manière dont l'influence de celles-ci est évaluée est trop simplifiée; car elle suppose essentiellement qu'un très grand nombre de molécules sont constamment situées dans le domaine de l'une d'entre elles, en sorte qu'on puisse raisonner comme pour une matière de densité uniformément répartie dans ce domaine; d'où résulte que la forme de la loi d'attraction et de répulsion n'apparaît plus. Si dans l'évaluation de ce terme d'action mutuelle la condensation est supposée grande, au contraire dans l'assimilation de la température absolue à la force vive moyenne, la densité est encore supposée petite. La formule ne traduit donc que bien imparfaitement les idées sur lesquelles elle est fondée, et c'est précisément pour les densités moyennes, au voisinage du point critique, que l'imperfection est la plus grande. Tandis que les efforts des expérimentateurs fournissent de plus nombreuses données, les travaux des théoriciens, de Boltzmann, de van der Vaals lui-même, améliorent la construction théorique de la formule, en lui faisant traduire plus exactement les idées directrices. Une des conditions, dont l'expérience aussi bien que la logique ont montré l'importance, c'est la nécessité de classer les corps en familles d'après la complexité de la molécule chimique.

Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac semblaient faire des gaz une seule espèce physique; les observations de Regnault en faisaient des individus isolés; les nouvelles observations montrent, dans un genre unique, un petit nombre de familles groupant des individus déjà analogues par leur constitution chimique; l'ordre reparaît, et ce sont les considérations tirées par van der Vaals de l'hypothèse moléculaire qui ont forcé les observateurs à le retrouver.

11. Ainsi la loi d'attraction et de répulsion des molécules apparaît désormais dans la compressibilité et la dilatation des solides, dans la loi de compressibilité et de dilatation des fluides, dans les lois de leur viscosité; elle apparaît aussi nécessairement dans les lois de la tension superficielle des liquides. Mais

elle s'y montre avec un degré de complexité très inégal. Si elle intervient assez simplement dans les propriétés des solides, l'absence de diffusion rend nos solides réels tellement peu homogènes, et l'anisotropie des cristaux complique tellement la théorie et l'expérience, que l'interprétation des résultats est fort difficile. D'ailleurs l'étendue explorée par les expériences de compression est bien restreinte aux environs du point d'équilibre. Dans la compressibilité et la dilatation des fluides, au voisinage du point critique surtout, les formules théoriques ne font actuellement intervenir la loi d'action moléculaire que par ses caractères les plus généraux; et elle intervient surtout par son domaine attractif, dont le diamètre utile est probablement de cinq à dix fois celui du domaine répulsif (¹). Il semble tout à fait difficile de remonter, autrement que par des aperçus très arbitraires (²), de la loi de compressibilité observée à la loi d'action moléculaire. La théorie est encore moins avancée, et les expériences plus difficiles pour les phénomènes capillaires. Seule, malgré son imperfection, la théorie de la viscosité fournit un renseignement d'interprétation assez simple, mais qui ne fait pas double emploi avec celui que donnera la loi de compressibilité; car, à l'état gazeux, la molécule traverse rapidement le domaine attractif, et c'est dans le domaine répulsif que le ralentissement de son mouvement la fait séjourner; c'est donc celui-ci qu'elle explore le mieux.

III.

12. Certes, les problèmes ainsi posés au mathématicien sont d'une désespérante complexité; mais n'est-il pas évident que cette complexité est dans la nature des choses, et qu'une idée fondamentale très simple ne peut servir à grouper un très grand nombre de phénomènes que si l'analyse logique du contenu de

(¹) Brillouin, *Tensions superficielles et formes cristallines. Domaine d'action moléculaire* (*Ann. Chim. et Phys.*, t. VI; 1895).
(²) Sutherland, *Philos. Magaz.*, 1893-1894.

cette idée simple conduit à une grande richesse d'associations et de combinaisons. Or cette richesse, l'hypothèse moléculaire la possède, tout ce qui précède en est la preuve ; la traduction rigoureuse en langage mathématique est extraordinairement difficile ; au lieu d'assurer chaque pas, il faut à chaque instant franchir un abîme ; ce n'est pas sur une bonne route nationale que nous nous avançons, c'est sur un glacier hérissé de séracs, traversé de crevasses ; faut-il renoncer à la course, par timidité ou par paresse? Car, il faut bien l'avouer, les raisonnements élégants ne semblent pas tous très sûrs ; et certains raisonnements statistiques assez sûrs sont d'une rebutante longueur. Mais qui donc oserait dédaigner l'attraction universelle, parce que les calculs de la Mécanique céleste ne sont souvent que des approximations à la fois incertaines et prodigieusement longues? N'est-on pas d'accord pour y voir le triomphe de la Science? Et ne sait-on pas que des calculs numériques colossaux sont nécessaires pour établir la comparaison entre la théorie et l'observation de notre système solaire? Ce qui les rend possibles, c'est que la loi d'attraction est connue. Vienne le Newton qui découvrira la loi d'attraction moléculaire, et dans l'état actuel de la théorie, un bureau de calculateurs comme ceux des observatoires aurait bientôt fait de nous fournir toutes les Tables numériques nécessaires à la comparaison de la théorie et des observations.

13. Mais la loi d'attraction moléculaire n'est pas encore connue, et c'est ce qui fait l'attrait passionnant de la théorie ; l'hypothèse est trop naturellement féconde en résultats qualitatifs pour ne pas contenir une grande part de vérité, et tout perfectionnement de la théorie donne une signification nouvelle aux faits observés. Qu'est cette action moléculaire? Est-elle une propriété spécifique de la matière s'exerçant directement à distance, ou du moins se transmettant par un milieu autre que l'éther électromagnétique? Est-ce au contraire une action transmise par le milieu électromagnétique, et dans quelle mesure? Cette action attractive à grande distance, répulsive à petite distance, est-elle la manifestation d'un seul mode d'acti-

vité de la molécule, ou de deux modes opposés qui entrent en conflit? L'attraction serait-elle, par exemple, une propriété qui s'exerce même aux plus petites distances, même à l'intérieur de la molécule, comme l'attraction newtonienne à l'intérieur des corps célestes? et n'est-elle contre-balancée que par l'impénétrabilité de la molécule? Faut-il remplir de nouveau le domaine répulsif par de la matière, mais assez élastique et déformable pour que l'on doive tenir compte de cette déformation pendant le choc et lui appliquer les lois des solides élastiques établies par Hertz, comme vient de le proposer avec une bien surprenante audace le Pr Weinstein (1), dans un livre d'ailleurs très substantiel? Cela, je ne le crois pas, car c'est attribuer au domaine répulsif une matérialité qui ne laisse plus de place pour la construction de la molécule chimique. Doit-on attribuer l'action tout entière à l'agitation, transmise par l'éther électromagnétique, des corpuscules porteurs de charges électriques, des *ions*, qui font partie de l'édifice moléculaire? C'est ce qui semble bien possible, après les travaux théoriques de Lorentz, soit que l'on considère ces actions au point de vue électromagnétique pur, soit qu'on se réserve de les interpréter mécaniquement suivant les vues de Bjerkness et de Larmor corrigées par Poincaré.

14. Au moment même où les *Énergétistes* se constituaient en École dissidente et niaient la fécondité de l'hypothèse moléculaire en Physique, de l'hypothèse atomique en Chimie, celle-ci reparaissait, imposée par l'expérience, en Électricité. Mettant à profit toutes les notions importantes introduites par la théorie cinétique des gaz, et quelques autres qui en dérivent naturellement, l'École de Cambridge, sous l'inspiration de J.-J. Thomson, met l'ordre le plus simple dans le domaine de la plus libre fantaisie apparente ; elle impose des lois à l'éclair. C'est une conquête qui vaut la peine d'être indiquée, au moins dans ses traits généraux, car les chercheurs jalonnent la route

(1) *Thermodynamik und Kinetik der Körper* von Pr Weinstein, 1r Band, p. 61 ; Vieweg, 1901.

et marchent à grands pas ; que ne laisseront-ils pas à faire aux physiciens géomètres par les méthodes mêmes de la théorie moléculaire des gaz, pour satisfaire aux exigences de rigueur du mathématicien !

On savait depuis longtemps que le transport d'électricité, par décomposition des solutions salines, est lié au transport de la matière et que la quantité d'électricité qui accompagne le groupe d'atomes chimiques entraîné par le courant est toujours la même, quelle que soit la nature chimique du groupe ; en un mot, l'électrolyse définit une charge *atomique* d'électricité. Tout un ensemble d'expériences a montré que dans les décharges à travers les gaz raréfiés, soit par les rayons cathodiques des tubes de Crookes, soit par les lueurs striées des tubes de Geisler, ainsi que dans les gaz ordinaires soumis à l'influence des rayons Röntgen, le transport d'électricité s'effectue au moyen de charges *atomiques* égales à celles de l'électrolyse, mais dont la masse inerte est de l'ordre de 0,002 de celle de l'atome d'hydrogène pour la charge négative. Si surprenant que nous paraisse ce résultat, il n'est plus possible d'en douter, le nombre de types d'expériences distincts est suffisant pour déterminer sans ambiguïté toutes les inconnues auxiliaires ([1]).

15. Tel est le résultat d'expérience ; il y a deux espèces d'atomes d'électricité, les atomes négatifs, ou *électrons* négatifs, dont la masse inerte est extrêmement petite et partout la même ; les électrons positifs, dont la charge électrique a la même valeur numérique, mais dont la masse inerte paraît être celle des atomes chimiques, d'où ils proviennent.

Sous l'action d'une force électrique, les électrons négatifs prennent une énorme accélération ; ils parcourent d'ailleurs un chemin libre quatre fois plus grand que les molécules du gaz dans lequel ils flottent ; ce sont eux qui jouent un rôle actif dans le passage de l'électricité à travers les gaz. L'énorme diffé-

---

([1]) On trouvera un exposé méthodique des principales expériences à ce sujet dans une Conférence de M. LANGEVIN à la Société des Électriciens (1900). — *Voir* aussi VILLARD, *Les Rayons cathodiques* (*Scientia*) ; Carré et Naud.

rence de masse de l'électron positif et de l'électron négatif fait comprendre cette dissymétrie, si longtemps énigmatique, entre les pôles positif et négatif dans l'étincelle. Pour classer les particularités les plus extraordinaires des décharges, il suffit de poursuivre toutes les conséquences de l'existence de ces électrons qui entraînent leur champ électrique, subissent l'action des champs électromagnétiques extérieurs, en raison de leur charge et de leur mouvement, et dans leurs rencontres avec les molécules peuvent même les briser en éparpillant de nouveaux électrons. Pour apercevoir toute cette richesse de conséquences naturelles, le langage courant suffit; pour en faire la traduction mathématique avec quelque rigueur, les difficultés seraient formidables, incomparablement plus grandes que dans la théorie ordinaire des gaz, car le domaine d'action d'une charge électrique est pour ainsi dire infini, et les molécules gazeuses complètes doivent elles-mêmes être considérées comme formées d'électrons, et interviennent par leurs propriétés électromagnétiques.

16. Simple et féconde dans son ensemble, certes, l'hypothèse moléculaire l'est prodigieusement; elle est donc aussi vraie que puisse l'être une hypothèse scientifique; mais, difficile à mettre en œuvre, elle ne l'est pas moins. L'obligation d'aboutir à des résultats moyens, seuls observables, impose l'emploi de méthodes de statistique et de probabilités; mais l'ignorance où nous sommes des propriétés précises des molécules et de la loi d'action moléculaire donne prise à bien des doutes sur la correction des suppositions faites au cours des calculs, sur l'indépendance relative des diverses probabilités. Souvent aussi, il semble impossible de poursuivre la théorie sans adopter une loi particulière d'action, soit le choc, soit la répulsion $\frac{1}{r^5}$, et, cependant, il y a certainement dans les équations finales des caractères généraux qui sont indépendants de cette loi d'action. Nombreuses sont donc les difficultés; chaque auteur les surmonte comme il peut. Une dans ses idées générales, la théorie moléculaire des gaz est diverse dans ses formules; ce sont bien

les mêmes idées générales que tous les auteurs se sont efforcés d'exprimer en langage mathématique ; mais, par le choix des simplifications, conscientes ou inconscientes, qu'exige la mise en équations d'un problème physique, chaque auteur a justifié à sa manière le vieil adage : *traduire, c'est trahir*. Il y a donc des théories mathématiques diverses, et c'est une question très délicate de savoir si sur tel ou tel point la théorie de tel auteur est seulement imparfaite ou réellement fausse.

Avec Clausius et Maxwell, M. Boltzmann a le plus contribué à donner aux raisonnements de la précision ; c'est une bonne fortune pour les savants de tous pays, qu'après avoir publié tant de Mémoires importants sur toutes les parties de la théorie des gaz, M. Boltzmann ait pris la peine d'en faire une exposition d'ensemble et bien coordonnée, dans laquelle on peut apprendre cette théorie telle qu'elle est actuellement, et reconnaître sur quels points les perfectionnements sont surtout désirables et dès à présent possibles.

Puisse le lecteur français faire bon accueil à cette traduction !

M. BRILLOUIN.

LEÇONS

SUR

LA THÉORIE DES GAZ.

INTRODUCTION.

1. — Représentation mécanique des propriétés des gaz.

Clausius, le premier, a établi une distinction très nette entre les deux théories mécaniques de la chaleur : la première, qu'il a appelée *théorie générale,* n'est basée que sur les deux théorèmes qui en sont, ainsi qu'il l'a montré, les propositions fondamentales ; la seconde, la *théorie spéciale,* est celle où l'on suppose nettement dès le début que la chaleur est due à un mouvement moléculaire, et où l'on cherche ensuite à se faire une idée exacte de la nature de ce mouvement.

Il est certain que, même dans la théorie générale, il faut faire des hypothèses pour expliquer les faits observés dans la nature. Il est cependant hors de doute qu'elle est beaucoup plus indépendante d'hypothèses arbitraires que la théorie spéciale. On pourrait être tenté de montrer une fois de plus combien il est désirable et même nécessaire de disjoindre ses théorèmes de ceux de la théorie spéciale, et d'établir l'indépendance de l'une à l'égard des suppositions subjectives de l'autre ; mais ce serait répéter inutilement les principes connus que Clausius a clairement exposés, et sur lesquels il a basé la division de son ouvrage en deux parties.

Depuis Clausius, la situation mutuelle de ces deux branches de la chaleur a subi un certain changement. L'étude des analogies et des différences très intéressantes entre les façons dont l'énergie se comporte dans les différents domaines de la Physique a créé ce qu'on a appelé l'*Énergétique,* doctrine qui exclut la conception de la chaleur, mode de mouvement. En fait cette conception n'est pas néces-

saire à la théorie générale de la chaleur, et Robert Mayer, on le sait, ne l'admettait pas. Le développement ultérieur de l'Énergétique a été sans conteste très utile à la Science; cependant, jusqu'ici, les notions sur lesquelles elle repose sont encore trop vagues et ses théorèmes énoncés de façon trop peu précise pour qu'ils puissent remplacer ceux de l'ancienne théorie de la chaleur, qui sont, au contraire, toujours bien définis et clairement applicables à de nouveaux cas particuliers où les résultats ne sont pas connus d'avance.

Nous avons vu de même, dans le domaine de l'électricité, l'ancienne explication mécanique des phénomènes par les forces à distance, après avoir été très répandue, en Allemagne surtout, tomber dans le discrédit. Et pourtant Maxwell lui-même parle avec la plus grande considération de la théorie de Wilhelm Weber, qui a apporté la première pierre à la théorie électromagnétique de la lumière en fixant le rapport des unités électrostatiques et électromagnétiques, et en découvrant la relation de ce rapport avec la vitesse de la lumière; ce qui n'a pas empêché d'aller jusqu'à soutenir que l'hypothèse mécanique de Wilhelm Weber sur l'action des forces électriques avait été nuisible à l'avancement de la Science.

En Angleterre, on est resté fidèle aux idées mécanistes sur la nature de la chaleur, et en général sur l'atomistique. Mais sur le continent, il n'en va pas de même : on y avait autrefois généralisé, au point d'en faire une nécessité logique, l'hypothèse, si utile en Astronomie, des forces centrales; on s'y était tenu au point qu'il y a quinze ans la théorie de l'électricité de Maxwell y était à peine examinée (conséquence bien fâcheuse d'une généralisation poussée à l'excès); et c'est justement là que l'on vient maintenant de généraliser le caractère provisoire de toute hypothèse spéciale, et conclure que l'hypothèse qui fait de la chaleur un mouvement des particules sera un jour reconnue fausse et rejetée!

Ce qui précède ne doit pas faire conclure à autre chose qu'un rapprochement purement accidentel, entre la théorie cinétique et la théorie des forces centrales. La théorie des gaz présente, tout au contraire, une parenté spéciale avec la théorie de l'électricité de Maxwell; dans l'une le mouvement visible d'un gaz, le frottement intérieur et la chaleur doivent être considérés comme des phénomènes qui ne paraissent essentiellement différents que dans un état stationnaire ou approximativement stationnaire, tandis qu'il est impossible de séparer nettement ce qui est mouvement visible ou mouvement calorifique dans certains cas de transition (ondes sonores

très rapides avec production de chaleur, frottement ou conductibilité calorifique dans les gaz très raréfiés). De même dans la théorie de l'électricité de Maxwell : dans certains cas de transition, on ne peut établir de distinction nette entre les forces électrostatiques et électrodynamiques. C'est justement dans ces cas particuliers que la théorie de Maxwell a produit des choses entièrement nouvelles ; et de même la théorie des gaz, dans ces cas de transition, conduit à des lois tout à fait ignorées jusqu'alors et qui amènent à ne considérer les équations hydrodynamiques habituelles, corrigées du frottement et de la conductibilité de la chaleur, que comme des formules approchées (n° 23). Il y a seize ans que Maxwell, dans son Travail *On stresses in rarefied Gases,* déduisit pour la première fois de sa théorie des lois entièrement nouvelles. On ne peut, en particulier, attribuer les actions radiométriques aux phénomènes auxquels conduirait une théorie limitée à l'explication des anciennes expériences d'hydrostatique. Des recherches quantitatives sur ces actions, conduites en variant les conditions, prouveraient certainement que, seule, la théorie des gaz peut pousser et guider les expérimentateurs dans ce domaine qui a été trop négligé jusqu'ici. Et c'est de même que la fécondité surprenante de la théorie électrique de Maxwell, au point de vue des recherches expérimentales, est pourtant restée presque insoupçonnée pendant plus de vingt ans.

Dans ce qui suit nous exclurons toute différence qualitative entre la chaleur et l'énergie mécanique, mais nous conserverons dans la considération des chocs des molécules l'ancienne distinction entre les énergies potentielle et cinétique. Cette distinction n'atteint pas la nature des choses. Les suppositions que nous ferons sur l'action réciproque des molécules pendant un choc ont un caractère tout à fait provisoire et feront certainement place à d'autres plus tard. J'ai eu un instant la tentation d'ébaucher une théorie où les forces agissant pendant les chocs seraient remplacées par de simples équations de conditions (au sens de la Mécanique posthume de Hertz) plus générales que celles du choc élastique ; j'y ai renoncé à cause des nouvelles suppositions arbitraires qu'il aurait encore fallu faire.

L'expérience apprend que c'est, presque exclusivement, grâce à des considérations mécaniques spéciales, qu'on a pu arriver à de nouvelles découvertes. Maxwell lui-même a reconnu du premier coup d'œil les défauts de la théorie de l'électricité de Weber ; cela ne l'a pas empêché de s'occuper avec la plus grande ardeur de la théorie des gaz, et de préférer de beaucoup la méthode des analogies mécaniques à celle

qu'il appelle la *méthode des formules purement mathématiques*. Aussi, tant qu'on n'aura pas trouvé une représentation meilleure et plus claire des phénomènes calorifiques, nous devrons, à côté de la théorie générale et sans préjudice de sa valeur, tâcher de tirer parti des anciennes hypothèses de la théorie spéciale. Qui sait même si, un jour, on ne considérera pas comme un pas en arrière la tendance moderne; car l'histoire des Sciences nous montre que bien souvent on a reconnu comme fausses des généralisations faites pour élargir les connaissances théoriques. Qui peut voir dans l'avenir? Que tous les chemins soient donc libres, et arrière toute dogmatique pour ou contre les idées atomistiques! D'ailleurs, en présentant la théorie des gaz comme un ensemble d'*analogies mécaniques*, nous indiquons déjà, par le choix de cette expression, combien nous sommes éloignés d'admettre, d'une façon ferme et comme une réalité, que les corps sont en tous leurs points composés de très petites particules.

Nous nous placerons tout d'abord au point de vue le plus moderne, qui consiste à décrire simplement les phénomènes, et nous admettrons les équations différentielles connues relatives aux mouvements intérieurs dans les corps solides et fluides. Il résulte de ces équations que, dans beaucoup de cas (choc de deux corps solides, mouvement des liquides dans un récipient fermé, etc.), dès que la forme du corps s'écarte un tant soit peu d'une forme géométrique simple, il doit se produire des ondes qui s'entre-croisent de plus en plus irrégulièrement; de sorte que la force vive du mouvement visible primitif se transforme finalement en celle d'un mouvement ondulatoire invisible. Cette conséquence mathématique de ces équations descriptives nous conduit pour ainsi dire d'elle-même à supposer que les vibrations des très petites parties du corps, auxquelles doit aboutir la transformation des ondes devenant de plus en plus petites, sont identiques avec la chaleur qui s'y produit, comme le constate l'expérience : la chaleur serait donc, d'une façon générale, un mouvement s'effectuant sur des dimensions très petites, invisibles pour nous.

A cela s'ajoute l'idée très ancienne que les corps n'emplissent pas d'une façon mathématiquement continue l'espace qu'ils occupent, mais qu'ils se composent de particules infimes, les molécules, que leur petitesse rend isolément complètement imperceptibles à nos sens. Il y a des raisons philosophiques militant en faveur de cette opinion. Car un continu réel doit se composer de parties en nombre mathématiquement infini; et l'on ne peut définir, au sens mathématique,

un nombre vraiment infini. Dans l'hypothèse du continu, il faut considérer les équations aux dérivées partielles qui le régissent comme les données initiales. Certes, il est désirable de séparer absolument les équations aux dérivées partielles, qui constituent la chose contrôlable de la façon la plus complète par l'expérience, de leur fondement mécanique (Hertz a insisté sur ce point dans le cas particulier des théories électriques); cependant, en déduisant, par la Mécanique, les équations différentielles des valeurs moyennes résultant du va-et-vient des particules, on accroît énormément leur évidence, et jusqu'ici l'atomistique est la seule explication mécanique qu'on ait trouvée des phénomènes naturels.

Du reste, de nombreux faits concordant entre eux, même au point de vue quantitatif, établissent une certaine discontinuité dans la constitution des corps. L'atomistique est surtout indispensable pour la compréhension des faits de la Chimie et de la Cristallographie. L'analogie mécanique entre les objets de ces sciences et les modes de groupement de particules discrètes est au nombre de celles dont les éléments essentiels dureront plus que toutes les révolutions de nos idées, qui seront même peut-être regardées un jour comme des faits établis, comme l'est déjà aujourd'hui l'hypothèse que les étoiles sont des corps immenses distants de millions de lieues : cette hypothèse ne doit pourtant en toute rigueur être considérée que comme une analogie mécanique adoptée pour comprendre les actions du Soleil et les faibles perceptions visuelles excitées par les autres corps célestes, et l'on pourrait aussi lui reprocher de construire tout un monde fictif à côté de celui qui tombe sous nos sens; et cependant personne ne peut supposer qu'elle sera remplacée un jour par une autre.

J'espère pouvoir donner aussi, dans ce qui suivra, la preuve que l'analogie mécanique entre les faits qui servent de base au second principe de la théorie de la chaleur et les lois de probabilité dans le mouvement des molécules gazeuses est bien plus qu'une simple ressemblance extérieure.

La question de l'utilité des idées atomistiques est naturellement complètement étrangère à ce fait, sur lequel Kirchhoff a insisté, que nos théories sont à la nature ce que les signes sont aux choses qu'ils désignent, ce que les lettres sont à la voix ou les notes à la musique, et à la question de savoir s'il ne convient pas d'appeler les théories de simples descriptions pour rappeler toujours ce qu'elles sont par rapport à la nature. Il s'agit simplement de savoir si les seules équations différentielles ou si les idées atomistiques seront un jour reconnues

comme entièrement suffisantes pour la représentation des phénomènes naturels.

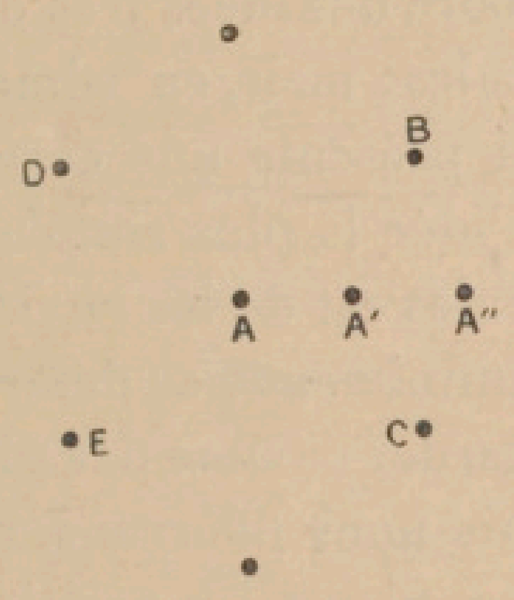
Si l'on admet que ces phénomènes s'interprètent mieux en remplaçant le continu apparent par un très grand nombre de molécules placées les unes à côté des autres, et si l'on se figure ces molécules soumises aux lois de la Mécanique, on est forcé d'admettre aussi que la chaleur est un mouvement persistant de ces molécules. Car elles doivent être maintenues dans leur position relative par des forces, dont on peut se figurer l'origine comme on veut. Mais toute force affectant les corps visibles et n'agissant pas également sur toutes les molécules doit produire un mouvement relatif de celles-ci vis-à-vis les unes des autres; et ce mouvement, à cause de la conservation de la force vive, ne peut cesser, mais doit au contraire persister indéfiniment.

En effet, l'expérience enseigne que, dès que les forces agissent d'une façon complètement uniforme sur toutes les parties d'un corps, comme par exemple dans la chute dite *libre,* toute la force vive apparaît d'une façon visible. Dans tous les autres cas, nous avons une perte de force vive visible et, en échange, apparition de chaleur. Il vient donc naturellement à l'idée de supposer qu'elle est due au mouvement des molécules les unes par rapport aux autres, mouvement que nous ne pouvons pas voir, puisque nous ne voyons pas les molécules isolées, mais qui, par le contact, se communique aux molécules de nos nerfs et produit ainsi la sensation de chaleur. Elle passera toujours du corps dont les molécules ont le mouvement le plus rapide à celui dont le mouvement est le plus lent; elle se comportera donc, à cause de la conservation de la force vive, comme quelque chose de matériel tant qu'elle ne proviendra pas d'une force vive ou d'un travail visible ou ne se transformera pas en eux.

Nous ne savons pas quelle est la nature des forces qui maintiennent les molécules d'un corps solide dans leur position relative, si ce sont des forces à distance ou si elles sont produites par un milieu, ni comment elles sont influencées par le mouvement calorifique. Mais, comme elles s'opposent aussi bien au rapprochement (compression) qu'à l'éloignement (dilatation), nous en aurons évidemment une représentation toute grossière en admettant que, dans un corps solide, chaque molécule a une position d'équilibre. Si elle est rapprochée des molécules voisines, elle est repoussée par celles-ci, mais, inversement, si elle en est éloignée il en résulte une attraction. Par suite du mouvement calorifique une molécule quelconque exécutera des oscillations à peu

près pendulaires, sur une ligne droite ou ellipsoïdale autour de sa position d'équilibre A (dans la figure symbolique 1, on a figuré les centres de gravité des molécules). Si alors elle vient en A′, elle est repoussée par les molécules voisines B et C, mais attirée par D et E, et, par conséquent, revient vers sa position initiale. Si chaque molécule se met en mouvement autour d'une semblable position d'équilibre, le corps possède alors une forme fixe : il se trouve dans un état d'agrégation solide. La seule conséquence du mouvement calorifique sera d'écarter un peu les positions d'équilibre des molécules les unes des autres, par conséquent de dilater un peu le corps. Mais, si les mouvements calorifiques continuent à s'accélérer, il arrive un moment où une molécule, passant entre les deux molécules voisines, est portée de sa position d'équilibre A jusqu'en un point A″ (*fig.* 1). Elle n'est plus alors repoussée vers son ancienne position d'équilibre

Fig. 1.



et la quitte définitivement. Si cela se produit pour beaucoup de molécules, celles-ci doivent glisser et s'entre-croiser comme des vers de terre : le corps est fondu. Il est possible que l'on trouve cette représentation grossière et puérile, qu'elle soit plus tard modifiée profondément, et que, notamment, la force de répulsion apparente soit peut-être une simple conséquence du mouvement; en tout cas, on peut admettre que si le mouvement des molécules dépasse une certaine limite, des molécules isolées sont complètement arrachées de la surface du corps et s'élancent dans l'espace : le corps se vaporise. S'il se trouve dans un vase fermé, celui-ci se remplit de molécules qui se meuvent librement, et celles-ci rentrent çà et là dans le corps : dès que le nombre des molécules qui rentrent est égal, en moyenne, au nombre de celles qui se détachent, on dit que l'intérieur du vase est saturé de la vapeur du corps en question.

Un vase fermé suffisamment grand, dans lequel se trouvent exclusivement ces sortes de molécules libres dans leur mouvement, offre

l'image d'un gaz. S'il n'y a pas de forces extérieures qui agissent sur les molécules, celles-ci volent pendant la plus grande partie du temps de leur mouvement en ligne droite, avec une vitesse constante, comme des balles de fusil. Ce n'est que quand une molécule parvient par hasard très près d'une autre, ou contre la paroi du vase, qu'elle est détournée de cette ligne droite. La pression du gaz s'explique par l'effet du choc de ces molécules sur la paroi du vase.

2. — Calcul de la pression d'un gaz.

Nous allons maintenant faire de ces gaz une étude plus approfondie. Nous admettrons que les molécules sont soumises à toutes les lois de la Mécanique; par exemple que, dans le choc des molécules entre elles ou contre les parois, les principes de la conservation de la force vive et du mouvement du centre de gravité sont respectés. Nous pouvons d'ailleurs nous faire des idées très différentes sur la constitution intérieure des molécules; mais, en admettant ces principes, nous obtenons un système qui présente une certaine analogie mécanique avec les gaz véritables. L'idée la plus simple qu'on puisse se faire sur la constitution des molécules est de les envisager comme des sphères parfaitement élastiques, infiniment peu déformables; quant aux parois des vases, on peut les regarder comme des plans parfaitement lisses et également élastiques. Mais nous pourrons, où ce sera plus commode, faire d'autres suppositions. Si ces suppositions sont d'accord avec les principes généraux de la Mécanique, nous pourrons être dans un autre cas, mais ces hypothèses ne seront ni plus ni moins légitimes que l'hypothèse des sphères élastiques que nous adoptons tout d'abord.

Supposons, par exemple, un récipient de volume Ω empli d'un gaz et sur les parois duquel les molécules se réfléchissent comme des balles élastiques. Soit une portion AB de la paroi, de surface φ. Prenons un axe des abscisses qui lui soit normal et dirigé positivement du dedans au dehors. La pression sur AB ne varie évidemment pas si nous supposons derrière cette portion de paroi un cylindre normal de base AB, dans lequel l'élément AB serait mobile parallèlement à lui-même comme un piston. Ce piston serait poussé dans le cylindre par le choc des molécules. En faisant agir sur lui une force P de l'extérieur dans le sens des abscisses négatives, on pourra choisir son intensité telle qu'elle fasse équilibre au choc des molécules et que le piston n'ait que des oscillations inappréciables, tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé.

Pendant un petit espace de temps dt, il peut se faire que quelques molécules viennent heurter le piston. La première exercera sur lui, dans le sens positif, une force q_1, la seconde une force q_2, etc. Désignons par M la masse du piston, par U sa vitesse dans le sens positif; on a alors, pendant le temps dt, l'équation

$$M \frac{dU}{dt} = -P + q_1 + q_2 + \ldots;$$

en multipliant par dt et intégrant pour un temps quelconque t, il vient

$$M(U_1 - U_0) = -Pt + \sum \int_0^t q\,dt.$$

Il faut maintenant, pour que P soit égal à la pression du gaz, que le piston, en ne tenant pas compte des oscillations insensibles, n'ait aucun mouvement appréciable. Dans la formule précédente, U_0 est la vitesse au début, U_1 ce qu'elle est devenue après le temps t; ces deux grandeurs doivent être très petites; on peut d'ailleurs choisir t de façon que $U_1 = U_0$, car le piston, dans ses petites oscillations, reprend toujours périodiquement la même vitesse. En tous cas, $U_1 - U_0$ ne peut pas croître en même temps que croît le temps, donc le quotient $\frac{U_1 - U_0}{t}$ doit s'approcher de la limite zéro pour un temps croissant. Donc il vient

$$P = \frac{1}{t} \sum \int_0^t q\,dt. \tag{1}$$

La pression est donc égale à la valeur moyenne de la somme de toutes les petites pressions qu'exercent sur le piston les molécules qui le heurtent à des moments différents.

Nous allons maintenant évaluer $\int q\,dt$ pour un des chocs que le piston reçoit d'une molécule pendant le temps t. Soient m la masse de la molécule, u la composante de sa vitesse dans le sens des abscisses positives. Le choc commence au temps t_1 et finit au temps $t_1 + \tau$; la molécule n'exerce sur le piston aucune force avant t_1 ni après $t_1 + \tau$. On a donc

$$\int_0^t q\,dt = \int_{t_1}^{t_1+\tau} q\,dt.$$

Pendant le temps du choc, la force que la molécule exerce sur le piston est égale et de sens contraire à celle que le piston exerce sur la molécule. Donc

$$m \frac{du}{dt} = -q.$$

Désignons alors par ξ la composante de la vitesse de la molécule suivant l'axe des abscisses, avant le choc; elle sera, après le choc, $-\xi$, et nous obtenons

$$\int_{t_1}^{t_1+\tau} q\,dt = 2m\xi.$$

En faisant de même pour toutes les autres molécules qui heurtent la paroi, on tire, de l'équation (1),

$$\text{(2)} \qquad P = \frac{2}{t}\sum m\xi,$$

où la somme s'étend à toutes les molécules qui rencontrent le piston entre le temps o et le temps t. On peut négliger celles qui sont en contact avec le piston au temps o ou au temps t, si l'intervalle de temps t est très grand par rapport à la durée d'un choc.

Nous verrons plus tard (n° 3) que, même en supposant un gaz unique dans le récipient, il n'est jamais possible que toutes ses molécules aient même vitesse. Pour garder le plus de généralité possible, supposons que le récipient contienne des molécules différentes, mais qui viennent toujours rebondir sur les parois comme des balles élastiques. Soient $n_1\Omega$ molécules ayant la masse m_1 et la vitesse c_1, dont les composantes suivant les axes de coordonnées soient ξ_1, η_1, ζ_1. On les suppose réparties uniformément dans le volume Ω du récipient de façon qu'il y en ait n_1 par unité de volume. De même, il y aurait $n_2\Omega$ molécules ayant une vitesse c_2 de composantes ξ_2, η_2, ζ_2, et peut-être une autre masse m_2. Enfin, nous attribuerions une signification analogue aux grandeurs $n_3, c_3, \xi_3, \eta_3, \zeta_3, m_3$, etc., jusqu'à n_i, c_i, ξ_i, η_i, ζ_i, m_i. L'état du gaz qui est dans le récipient doit rester stationnaire pendant le temps t, c'est-à-dire que, si pendant un temps τ, quelques-unes des $n_1\Omega$ molécules perdent leurs composantes de vitesse ξ_1, η_1, ζ_1 par suite de chocs avec d'autres molécules ou avec les parois, un nombre égal d'autres molécules prendront à leur tour, par des chocs, ces mêmes composantes de vitesse.

Cherchons maintenant combien de nos $n_1\Omega$ molécules heurtent, en moyenne, le piston pendant l'intervalle de temps t. Pendant un temps très court dt toutes ces molécules parcourent un espace $c_1\,dt$, dans une direction telle que les projections du chemin parcouru soient $\xi_1\,dt$, $\eta_1\,dt$, $\zeta_1\,dt$. Si ξ_1 est négatif, les molécules correspondantes ne heurteront pas le piston. S'il est positif, construisons, dans le récipient, un cylindre oblique ayant pour base la base AB du piston et pour génératrices des droites parallèles et égales à $c_1\,dt$. Celles de nos $n_1\Omega$ mo-

lécules qui se trouvaient dans ce cylindre au début du temps dt, et celles-là seulement, rencontreront le piston pendant le temps dt; désignons leur nombre par $d\nu$. Les $n_1\Omega$ molécules sont en moyenne réparties uniformément dans tout le récipient, et cette répartition uniforme s'étend jusqu'au voisinage de la paroi, puisque celles des molécules qui la rencontrent sont réfléchies comme si elle n'existait pas et qu'il y eût au delà le même gaz. Donc, $n_1\Omega$ est à $d\nu$ comme Ω est au volume du cylindre oblique; mais ce dernier est égal à $\varphi\xi_1\,dt$. On a donc

$$d\nu = n_1\varphi\xi_1 dt. \tag{3}$$

Donc, si l'état du gaz reste stationnaire pendant le temps t, il y aura $n_1\varphi\xi_1 t$ de nos $n_1\Omega$ molécules qui heurteront le piston. Elles ont toutes pour masse m_1, et, avant le choc, leur composante de vitesse normalement à la paroi est ξ_1; la somme $\sum m\xi$ de l'équation (2) a donc la valeur

$$\varphi t n_1 m_1 \xi_1^2,$$

et, en raisonnant de même pour toutes les molécules, nous obtenons

$$\frac{P}{\varphi} = 2\sum n_h m_h(+\xi_h)^2,$$

où la somme doit s'étendre à toutes les molécules renfermées dans le vase dont la composante de vitesse suivant l'axe des abscisses est positive. $\frac{P}{\varphi} = p$ est la pression rapportée à l'unité de surface de la paroi. La formule s'applique encore quand φ est infiniment petit, par conséquent si le vase ne présente nulle part un élément plan fini. En admettant, ce que nous justifierons plus tard (n° 19), que dans les gaz en repos aucune direction de l'espace ne peut être préférée pour le sens du déplacement d'une molécule, dans chaque groupe de molécules il doit y en avoir autant qui se déplacent dans le sens positif que dans le sens négatif de l'axe des abscisses. Donc l'expression $\sum m_h n_h \xi_h^2$, pour les molécules où ξ_h est négatif, doit avoir la même valeur que l'expression correspondante pour celles où ξ_h est positif, et l'on obtient ainsi

$$p = \sum_{h=1}^{h=i} n_h m_h \xi_h^2, \tag{4}$$

où la sommation s'étend maintenant à toutes les molécules renfermées

dans le récipient pour toutes les valeurs entières de h depuis $h = 1$ jusqu'à $h = i$.

Supposons qu'une certaine grandeur g ait pour n_1 molécules la valeur g_1, pour n_2 la valeur g_2, etc., enfin pour les n_i restantes la valeur g_i; nous désignerons l'expression

$$\frac{\sum_{h=1}^{h=i} n_h g}{n}$$

par la notation $\overline{g}$, et nous l'appellerons la *valeur moyenne* de g,

$$n = \sum_{h=1}^{h=i} n_h$$

étant le nombre total des molécules.

Nous pouvons alors écrire

$$p = n\,\overline{m\xi^2}, \tag{5}$$

ou, toutes les molécules ayant même masse,

$$p = nm\,\overline{\xi^2}.$$

Puisque le gaz a mêmes propriétés dans tous les sens, $\overline{\xi^2}$ est égal à $\overline{\eta^2}$ et à $\overline{\zeta^2}$. De plus, pour chaque molécule,

$$c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2,$$

donc on a aussi

$$\overline{c^2} = \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}$$

et

$$\overline{\xi^2} = \tfrac{1}{3}\overline{c^2}.$$

Nous obtenons ainsi

$$p = \tfrac{1}{3} nm\overline{c^2}. \tag{6}$$

nm est la masse totale contenue dans l'unité de volume du gaz, c'est-à-dire sa densité ρ; on a donc

$$p = \tfrac{1}{3}\rho\overline{c^2}. \tag{7}$$

Si p et ρ peuvent se déterminer expérimentalement, on peut donc connaître la valeur de $\overline{c^2}$. La valeur de $\sqrt{\overline{c^2}}$ à 0° C. ainsi trouvée est pour l'oxygène 461 m : sec^{-1}, pour l'azote 492 m : sec^{-1}, pour l'hy-

drogène 1844 m : sec^{-1}. Ceci représente la vitesse dont le carré est égal à la moyenne des carrés des vitesses des molécules. C'est aussi la vitesse avec laquelle devraient se déplacer toutes les molécules pour établir dans le gaz la pression qui y existe, si, ayant toutes même vitesse, elles se déplaçaient ou symétriquement dans toutes les directions de l'espace, ou un tiers dans les deux sens normalement à la paroi pressée, et les deux autres parallèlement à celle-ci. D'ailleurs, $\sqrt{\overline{c^2}}$ est du même ordre de grandeur que la vitesse moyenne d'une molécule, mais en diffère par un facteur numérique (n° 7).

Lorsque plusieurs gaz sont renfermés dans le récipient, si n', n'', ... sont les nombres de molécules par unité de volume, m', m'', ... les masses des molécules, $\overline{c'^2}$, $\overline{c''^2}$, ... les moyennes des carrés des vitesses d'une molécule pour chaque gaz différent, et ρ', ρ'', ... les densités partielles, c'est-à-dire les densités qu'auraient les gaz si chacun d'eux occupait seul le volume du récipient, les formules (4) et (5) nous montrent que

$$p = \tfrac{1}{3}(n'm'\overline{c'^2} + n''m''\overline{c''^2} + \ldots) = \tfrac{1}{3}(\rho'\overline{c'^2} + \rho''\overline{c''^2} + \ldots) \tag{8}$$

est la pression totale du mélange gazeux. Elle est donc égale à la somme des pressions partielles, c'est-à-dire des pressions exercées par chacun des gaz, s'il occupait seul le récipient.

Les forces que deux molécules exercent l'une sur l'autre pendant une rencontre peuvent être entièrement arbitraires, en supposant seulement leur sphère d'action très petite par rapport à leur parcours moyen [1]. Mais on a supposé que les molécules se réfléchissaient sur les parois comme des balles élastiques. Nous nous affranchirons plus tard (n° 20) de cette condition particulière. Nous donnerons, dans le Chapitre II, au moyen du viriel, une seconde démonstration générale des équations de ce paragraphe.

---

[1] Il faut supposer aussi la durée du séjour dans cette sphère très courte par rapport à la durée du parcours libre; cette supposition est distincte de la précédente, car on peut imaginer une loi d'action qui rende le mouvement très lent dans un domaine très restreint. — M. B.

CHAPITRE I.

LES MOLÉCULES SONT DES SPHÈRES ÉLASTIQUES. — IL N'Y A PAS DE FORCES EXTÉRIEURES NI DE MOUVEMENTS D'ENSEMBLE SENSIBLES.

3. — Démonstration de Maxwell pour la loi de répartition des vitesses; fréquence des chocs.

Supposons un instant qu'il y ait dans un récipient un gaz unique à molécules toutes absolument semblables. Ces molécules, à moins que nous ne disions formellement le contraire, se conduisent dans leurs chocs réciproques comme des balles parfaitement élastiques. En supposant même que les molécules aient toutes même vitesse au début, leurs vitesses ne resteront pas les mêmes après un choc. Considérons, par exemple, une molécule dont la vitesse serait voisine de la ligne des centres, la molécule heurtée ayant une vitesse voisine de la normale à cette ligne : après le choc, la molécule heurtante prendra une vitesse voisine de zéro, l'autre une vitesse environ $\sqrt{2}$ fois plus grande. Par suite des chocs suivants, si le nombre des molécules est très grand, on aura toutes les vitesses possibles depuis zéro jusqu'à une valeur notablement plus grande que la valeur commune initiale des vitesses de toutes les molécules.

Il s'agit donc de savoir comment sont réparties ces différentes vitesses dans l'état que prend finalement le gaz, ou, en un mot, de connaître la loi de répartition des vitesses. Pour la trouver, nous allons de nouveau généraliser le cas considéré.

Nous supposerons que nous avons deux espèces de molécules dans le récipient. Chaque molécule de la première espèce a la masse m, chaque molécule de la seconde, la masse m_1. Nous appellerons, pour abréger, ces molécules m et m_1. Pour nous représenter la répartition des vitesses des molécules m à un temps donné t, menons à partir d'une origine de coordonnées autant de droites qu'il y a de molécules m dans l'unité de volume, chacune de ces droites étant parallèle et égale

à la vitesse de la molécule correspondante. Appelons, pour abréger, *point de vitesse* de chaque molécule l'extrémité du segment correspondant.

Soit maintenant au temps t

$$f(\xi, \eta, \zeta, t)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = f\, d\omega, \tag{9}$$

le nombre des molécules m pour lesquelles les composantes de vitesse suivant les trois axes de coordonnées sont comprises entre les limites

$$\xi \text{ et } \xi + d\xi, \qquad \eta \text{ et } \eta + d\eta, \qquad \zeta \text{ et } \zeta + d\zeta; \tag{10}$$

pour ces molécules, le point de vitesse est situé dans le parallélépipède dont un sommet a pour coordonnées ξ, η, ζ, et dont les arêtes, parallèles aux axes, ont pour longueur $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$. Nous l'appellerons *parallélépipède* $d\omega$. Nous écrirons de même $d\omega$ pour le produit $d\xi\, d\eta\, d\zeta$ et f pour $f(\xi, \eta, \zeta, t)$. Si $d\omega$ est un élément de volume ayant une autre forme quelconque (naturellement infiniment petit) qui contienne le point ξ, η, ζ, le nombre des molécules m dont le point de vitesse est dans $d\omega$ serait encore égal à

$$f(\xi, \eta, \zeta, t)\, d\omega, \tag{11}$$

comme on le voit, si l'on réduit l'élément de volume $d\omega$ en parallélépipèdes encore beaucoup plus petits. Si la fonction f est connue pour une valeur de t, la répartition des vitesses pour les molécules m est connue au temps t.

D'une façon analogue, nous représenterons la vitesse de chaque molécule m_1 par un point de vitesse, et nous désignerons par

$$F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = F_1\, d\omega_1 \tag{12}$$

le nombre de molécules m_1 dont les composantes de vitesse sont comprises entre certaines autres limites

$$\xi_1 \text{ et } \xi_1 + d\xi_1, \qquad \eta_1 \text{ et } \eta_1 + d\eta_1, \qquad \zeta_1 \text{ et } \zeta_1 + d\zeta_1, \tag{13}$$

et pour lesquelles le point de vitesse est à l'intérieur d'un parallélépipède $d\omega_1$ analogue. On représente de même $d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1$ par $d\omega_1$ et $F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$ par F_1.

Nous écartons d'abord complètement toute force extérieure agissant sur le gaz, et nous supposons les parois parfaitement polies et élastiques. Alors celles des molécules qui se réfléchissent sur les parois se déplaceront précisément comme si elles venaient d'un gaz qui

serait, pour ainsi dire, l'image du nôtre dans un miroir plan constitué par la paroi, et qui aurait identiquement même constitution que le premier (si nous ne considérons que les molécules au voisinage immédiat de la paroi, on peut partout regarder le miroir comme plan). Dans cette hypothèse, le gaz se trouve alors dans les mêmes conditions en tous les points à l'intérieur du récipient, et si, à l'origine du temps, le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume dont les composantes de vitesse sont contenues entre les limites (10) était en moyenne le même en tous les points du gaz, ces conditions resteront satisfaites à n'importe quel moment.

Nous supposons, par suite, que le nombre des molécules m, qui satisfont à la condition (10), contenues dans un volume quelconque Φ, est proportionnel à ce volume et, par conséquent, égal à

$$\Phi f \, d\omega. \tag{14}$$

De même, le nombre des molécules m_1 qui se trouvent dans le volume Φ et satisfont à la condition (13) est

$$\Phi F_1 \, d\omega_1. \tag{14^a}$$

Il résulte de nos suppositions que si les molécules sortent, par suite de leur mouvement de translation, d'une portion donnée de l'espace, elles sont remplacées en moyenne par un nombre égal de molécules semblables qui y arrivent du voisinage, ou y reviennent par réflexion contre les parois : en sorte que la répartition des vitesses n'est modifiée que par les chocs des molécules et nullement par leur mouvement de translation.

Plus tard, dans les n^{os} 15 à 18, où nous considérerons aussi l'influence de la pesanteur et des autres forces extérieures, nous nous rendrons d'ailleurs indépendants de ces suppositions restrictives que nous n'avons faites ici que pour simplifier le calcul.

Nous allons maintenant ne considérer tout d'abord que le choc d'une molécule m avec une molécule m_1, et, parmi tous les chocs qui ont lieu dans l'unité de volume pendant le temps dt, nous ne mettrons en évidence que ceux qui satisfont aux trois conditions suivantes :

1° Les composantes de vitesse de la molécule m sont, avant le choc, comprises dans les limites (10); son point de vitesse est donc à l'intérieur du parallélépipède $d\omega$.

2° Les composantes de vitesse de la molécule m_1 sont, avant le choc, comprises dans les limites (13); son point de vitesse est donc à l'intérieur du parallélépipède $d\omega_1$. Nous appellerons *molécules m de l'es-*

pèce définie toutes celles qui satisfont à la première condition; de même, *molécules* m_1 *de l'espèce définie,* celles qui satisfont à la seconde.

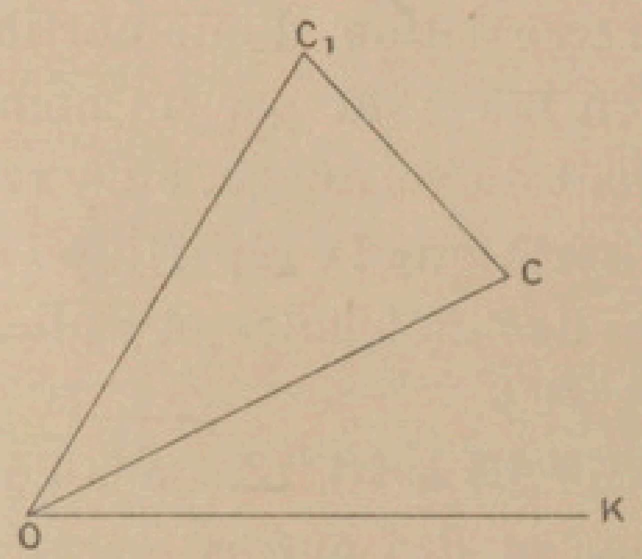
3° Construisons une sphère de rayon 1 ayant son centre à l'origine des coordonnées et découpons-y un élément de surface $d\lambda$. La ligne joignant le centre de la molécule m à celui de la molécule m_1 doit, au moment du choc, être parallèle à une droite joignant le centre des coordonnées à un point quelconque de l'élément $d\lambda$. Nous appellerons *cône* $d\lambda$ l'ensemble de ces droites.

(15) La direction $m m_1$ est à l'intérieur du cône $d\lambda$.

Nous appellerons, pour abréger, *chocs de l'espèce définie,* les chocs qui ont lieu entre molécules satisfaisant à ces trois conditions, et nous allons chercher à déterminer le nombre $d\nu$ de chocs de cette espèce qui se produisent, dans l'unité de volume, pendant un temps différentiel dt.

Nous représenterons les éléments d'un choc dans la *fig.* 2. Soient O l'origine des coordonnées, C et C_1 les points de vitesse des deux

Fig. 2.



molécules m et m_1 avant le choc; les segments OC et OC_1 représentent donc, en grandeur et direction, leurs vitesses. Le point C doit être à l'intérieur du parallélépipède $d\omega$, le point C_1 à l'intérieur du parallélépipède $d\omega_1$; ces deux parallélépipèdes ne sont pas représentés sur la figure. Soit OK une ligne de longueur 1 ayant même direction que la ligne des centres $m m_1$ des deux molécules au moment du choc. Le point K doit, par conséquent, être à l'intérieur de l'élément de surface $d\lambda$, qui n'est pas non plus figuré. La longueur $C_1 C = g$ représente en grandeur et direction la vitesse relative de la molécule m par rapport à la molécule m_1 avant le choc, car ses projections sur les axes de coordonnées sont $\xi - \xi_1$, $\eta - \eta_1$, $\zeta - \zeta_1$. La fréquence des chocs ne dépend évidemment que des vi-

tesses relatives. Nous pouvons, à cause de cela, pour chercher le nombre des chocs de l'espèce définie, supposer les molécules m_1 de l'espèce définie au repos et les molécules m de cette espèce animées de la vitesse g. Supposons liée à chacune de ces dernières molécules une sphère de rayon σ (la sphère σ), dont le centre coïncidera toujours avec celui de la molécule, le rayon σ étant égal à la somme des rayons des deux molécules m et m_1. Chaque fois que la surface d'une de ces sphères atteint le centre d'une molécule m_1, il y a choc entre une molécule m et une molécule m_1.

Menons maintenant, par le centre de chaque sphère σ, un cône semblable au cône $d\lambda$ et semblablement disposé. Il découpe sur la sphère σ un élément de surface $\sigma^2 d\lambda$. Quand toutes les sphères σ sont liées aux molécules correspondantes, tous ces éléments de surface $\sigma^2 d\lambda$ pendant le temps dt parcourent un chemin $g\,dt$ relativement aux molécules m_1 de l'espèce définie. Un choc de l'espèce définie se produit chaque fois qu'un élément $\sigma^2 d\lambda$ rencontre le centre d'une molécule m_1 de l'espèce définie, ce qui n'est possible naturellement que si l'angle $\mathfrak{I}$ entre les directions des segments C_1C et OK est aigu. Chacun de ces éléments de surface parcourt, dans son mouvement relatif par rapport à la molécule m_1 considérée, un cylindre oblique de base $\sigma^2 d\lambda$ et de hauteur $g \cos\mathfrak{I}\, dt$.

Puisque dans l'unité de volume se trouvent $f\,d\omega$ molécules m de l'espèce définie, tous les cylindres obliques engendrés de cette façon par les éléments $\sigma^2 d\lambda$ ont le volume total

$$(16) \qquad \Phi = f\,d\omega\,\sigma^2 g \cos\mathfrak{I}\, d\lambda\, dt.$$

Tous les centres des molécules m_1 de l'espèce définie qui se trouvent à l'intérieur de ce volume Φ seront rencontrés pendant le temps dt par un de ces éléments de surface $\sigma^2 d\lambda$, et le nombre $d\nu$ des chocs de l'espèce définie qui se produisent dans l'unité de volume pendant le temps dt est égal au nombre Z_Φ des centres des molécules m_1 de l'espèce définie qui se trouvent au commencement du temps dt dans le volume Φ; d'après la formule (14^a) on a donc

$$(17) \qquad Z_\Phi = \Phi F_1 d\omega_1.$$

Il existe dans cette formule, comme Burbury en particulier l'a montré clairement [1], une supposition particulière. Au point de vue

[1] *Nature*, t. LI, p. 78; 22 nov. 1894. *Voir* aussi déjà Boltzmann, *Nouvelles remarques sur la théorie de la chaleur* (*Wien. Sitzungsberichte*, t. LXXVIII, juin 1878, avant-dernières pages).

de la mécanique, toute disposition des molécules dans le vase est naturellement possible. On peut, par exemple, supposer que certaines variables qui déterminent le mouvement des molécules aient, dans certaines parties finies de l'espace occupé par le gaz, d'autres valeurs moyennes que dans d'autres parties; par exemple, la pression ou la vitesse moyenne des molécules peut être plus grande dans une moitié du récipient que dans l'autre, ou, plus généralement, une partie finie du gaz peut se comporter autrement qu'une autre. D'une répartition de cette nature on dira qu'elle comporte une organisation d'ensemble (*molar-geordnete*). Les formules (14) et (14^a) correspondent au cas d'une disposition sans organisation d'ensemble ou d'un ensemble inorganisé (*molar-ungeordnete*).

Quand la disposition des molécules ne varie pas régulièrement d'un espace fini à un autre, c'est-à-dire quand on a un ensemble inorganisé, il peut se faire cependant qu'on trouve une certaine régularité dans des groupes définis de deux molécules voisines (ou même dans des groupes qui, sans avoir une étendue finie, en comprennent davantage). Nous dirons d'une telle disposition qu'elle comporte une organisation moléculaire (*molekular-geordnete*). Pour ne mettre en évidence que deux exemples dans la variété infinie des cas possibles, nous aurions une disposition de cette nature en supposant que chaque molécule se dirige toujours vers le centre de la molécule la plus rapprochée, ou encore que chaque molécule douée d'une vitesse comprise entre certaines limites ait pour voisines immédiates dix autres molécules remàrquablement plus lentes. Si ces groupements spéciaux n'étaient pas limités à certaines régions du récipient, mais se trouvaient en moyenne aussi nombreux dans toutes ses parties, la disposition serait néanmoins dénuée d'organisation d'ensemble. Dans ce cas, les formules (14) et (14^a) seraient encore valables pour les molécules prises séparément, mais il n'en serait pas de même de la formule (17), car le voisinage de la molécule m pourrait influer sur la probabilité de la présence de la molécule m_1 dans l'espace Φ. Cette présence peut, en effet, ne pas être considérée par le calcul des probabilités comme un fait indépendant du voisinage de la molécule m. Les cas où la formule (17) et les deux formules analogues pour les chocs entre molécules m, ou entre molécules m_1, sont valables, sont *par définition* ceux où il n'y a pas d'organisation moléculaire (*molekular-ungeordnete*).

Toutes les fois que dans un gaz le parcours moyen d'une molécule est grand par rapport à la moyenne des distances minima de deux

molécules, après très peu de temps ce sont de tout autres molécules que les premières qui se trouvent les plus rapprochées. Un système à organisation moléculaire, mais sans organisation d'ensemble, doit donc très probablement se transformer en peu de temps en un autre système sans aucune trace d'organisation, ni d'ensemble ni moléculaire. Chaque molécule se transporte assez loin d'un choc à un autre pour qu'à l'endroit où a lieu le choc nouveau la présence d'une autre molécule ayant un mouvement déterminé puisse être regardée, dans le calcul des probabités, comme un fait absolument indépendant du lieu où est arrivée la première molécule (et, par conséquent aussi, de son état de mouvement). Mais si après avoir calculé d'avance la trajectoire de chaque molécule, on choisit convenablement les groupements initiaux, de façon à troubler à dessein les lois de probabilité, on pourra naturellement obtenir des dispositions régulières durant longtemps ou imaginer uu système presque inorganisé au point de vue moléculaire qui devienne organisé en peu de temps. Ainsi, Kirchhoff (¹) a fait, lui aussi, dans la définition même de l'idée de probabilité, l'hypothèse que la disposition était dénuée d'organisation moléculaire.

Qu'il soit nécessaire, pour l'exactitude des démonstrations, de faire expressément cette supposition, c'est ce que j'ai déjà remarqué dans la discussion de la démonstration de mon théorème de H ou théorème du minimum. Mais ce serait une grave erreur de croire que cette supposition n'est nécessaire que pour la démonstration de ce théorème. Sans elle on ne pourrait démontrer aucun théorème d'ela théorie des gaz, par suite de l'impossibilité où l'on est de calculer à chaque moment la position de toutes les molécules d'un gaz comme l'astronome calcule la position de toutes les planètes. On fait cette supposition dans le calcul des frottements, de la transmission de la chaleur, etc. Sans elle, on ne pourrait pas même démontrer que la loi de répartition des vitesses de Maxwell est possible, c'est-à-dire que, si cette répartition a été une fois établie entre les molécules, elle subsiste indéfiniment. Car il est impossible de démontrer que la répartition restera toujours dénuée d'organisation moléculaire; et, en réalité, si la disposition de Maxwell provient d'une autre quelle qu'elle soit, inversement elle pourrait, au bout d'un temps suffisamment long, se transformer de nouveau par le passage à travers les mêmes états en la première (*voir* 2ᵉ partie du n° 6). On pourrait ainsi avoir, au début, un

---

(¹) *Vorlesungen über Wärmetheorie*, 14ᵉ Leçon, § 2, p. 145.

état aussi voisin que l'on veut de celui de Maxwell, qui, finalement, se transformerait en un autre entièrement différent. Il ne faut peut-être pas trop regretter que le théorème du minimum soit précisément lié à l'hypothèse du mouvement inorganisé des molécules, mais plutôt se féliciter de ce que ce théorème ait assez éclairci les idées pour mettre en évidence la nécessité de cette supposition.

Nous supposerons maintenant expressément que le mouvement est sans aucune organisation, soit d'ensemble, soit moléculaire, et qu'il reste ainsi indéfiniment.

La formule (17) est donc valable et nous obtenons

$$d\nu = Z_\Phi = \Phi F_1 \, d\omega_1 = f \, d\omega \, F_1 \, d\omega_1 \sigma^2 g \cos\mathfrak{J} \, d\lambda \, dt. \tag{18}$$

C'est le nombre cherché des chocs de l'espèce définie qui se produisent dans l'unité de volume pendant le temps dt. Négligeons le choc des molécules qui ne font que s'effleurer, dont le nombre est en tout cas un infiniment petit d'ordre supérieur; chaque choc changera d'une quantité finie au moins une composante de vitesse, aussi bien de la molécule heurtante que de l'autre. D'après cela, chaque choc de l'espèce définie diminuera d'une unité aussi bien le nombre $f d\omega$ des molécules m comprises dans l'unité de volume, dont les composantes de vitesse sont comprises dans les limites (10), et que nous appelons toujours *molécules de l'espèce définie*, que le nombre $F_1 d\omega_1$ des molécules m_1 de l'espèce définie comprises dans l'unité de volume.

Pour trouver la diminution totale $\int d\nu$ que le nombre $f d\omega$ subit pendant dt par tous les chocs des molécules m avec les molécules m_1 (sans limiter la grandeur ou la direction des vitesses de ces dernières ni la direction de la ligne des centres) nous devons, dans la formule (18), considérer ξ, η, ζ, $d\omega$ et dt comme constantes et intégrer relativement à $d\omega_1$ et $d\lambda$ pour toutes les valeurs possibles, c'est-à-dire relativement à $d\omega_1$ pour tous les éléments de volume de l'espace, relativement à $d\lambda$ pour tous les éléments de surface pour lesquels l'angle $\mathfrak{J}$ est aigu. Nous désignerons par $\int d\nu$ le résultat de cette intégration.

La diminution dn que le nombre $f d\omega$ éprouve par suite des chocs convenables entre molécules m sera évidemment exprimé par une formule tout à fait analogue en appelant ξ_1, η_1, ζ_1 les composantes de vitesse d'une autre molécule m avant le choc. Toutes les autres grandeurs ont même signification, en remplaçant cependant m_1 par m, la

fonction F par la fonction f, et σ par le diamètre s d'une molécule m. On a alors, au lieu de $d\nu$, l'expression

$$d\text{n} = f f_1\, d\omega\, d\omega_1\, s^2 g \cos\vartheta\, d\lambda\, dt, \tag{19}$$

où f_1 est une abréviation de $f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$.

Nous représentons par $\int d\text{n}$ la diminution totale que le nombre $f\, d\omega$ subit pendant le temps dt par suite des chocs des molécules m entre elles. On y considère encore $\xi, \eta, \zeta, d\omega$ et dt comme constantes, et l'intégration doit porter sur toutes les valeurs possibles de $d\omega_1$ et $d\lambda$.

La diminution totale que subit $f\, d\omega$ pendant le temps dt est donc égale à $\int d\nu + \int d\text{n}$. Si l'état du gaz est stationnaire, ce nombre doit être exactement égal au nombre des molécules m, par unité de volume, dont la vitesse au commencement du temps différentiel dt ne satisfaisait pas aux conditions (10), mais a changé par suite de chocs de façon à y satisfaire à la fin, c'est-à-dire des molécules auxquelles les chocs donnent pendant le temps dt une vitesse comprise entre les limites (10); autrement dit, il est aussi égal à l'augmentation totale que subit $f\, d\omega$ par suite des chocs.

4. — Démonstration de Maxwell pour la loi de répartition des vitesses (suite); valeurs des variables après le choc; chocs d'espèce contraire.

Pour trouver cette augmentation nous allons chercher d'abord, pour un des chocs dont nous avons parlé, la vitesse de deux molécules après le choc. Avant le choc, une des molécules heurtantes, de masse m, a pour composantes de vitesse ξ, η, ζ; l'autre, de masse m_1, a les composantes ξ_1, η_1, ζ_1. La ligne des centres, tracée de m à m_1, fait au moment du choc l'angle ϑ avec la vitesse relative de m par rapport à m_1. Le choc est entièrement déterminé si nous connaissons de plus l'angle ε du plan de ces deux lignes avec un plan donné, par exemple celui des deux vitesses avant le choc.

Les composantes de vitesse ξ', η', ζ' et $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ des deux molécules après le choc peuvent être exprimées par une fonction déterminée des huit variables $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \vartheta, \varepsilon$:

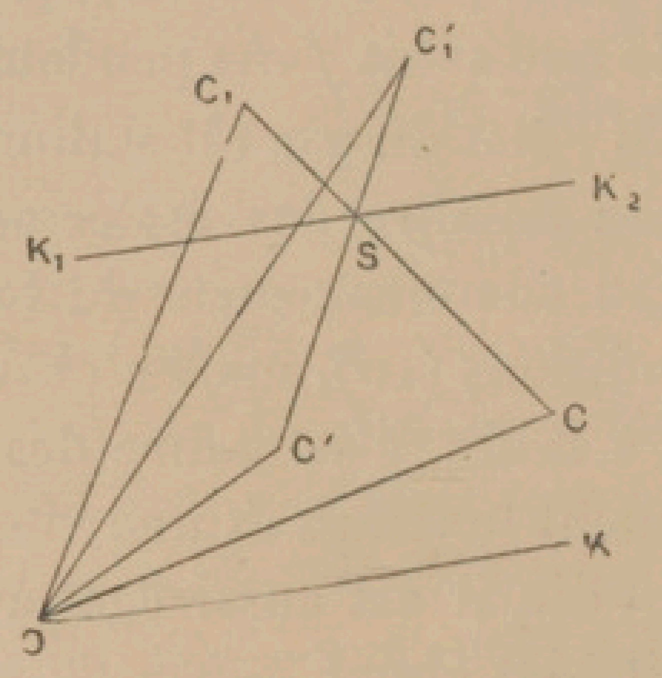
$$\left\{\begin{array}{l} \xi' = \psi_1(\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \vartheta, \varepsilon), \\ \eta' = \psi_2(\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \vartheta, \varepsilon), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{array}\right. \tag{20}$$

Mais il est préférable d'employer une construction géométrique, plutôt qu'un calcul algébrique; reprenons les constructions de la *fig.* 2 et partageons la longueur C_1C par un point S en deux parties, telles que

$$\frac{C_1S}{CS} = \frac{m}{m_1}.$$

Le segment OS représente alors la vitesse du centre de gravité de

Fig. 3.



l'ensemble des deux molécules; car ses trois projections sur les axes de coordonnées ont pour valeur

$$(21) \qquad u = \frac{m\xi + m_1\xi_1}{m+m_1}, \qquad v = \frac{m\eta + m_1\eta_1}{m+m_1}, \qquad w = \frac{m\zeta + m_1\zeta_1}{m+m_1},$$

qui sont bien en effet les composantes de vitesse de ce centre de gravité. Puisque le choc ne modifie pas le mouvement du centre de gravité, on a, d'une façon analogue,

$$(21^a) \qquad u = \frac{m\xi' + m_1\xi'_1}{m+m_1}, \qquad v = \frac{m\eta' + m_1\eta'_1}{m+m_1}, \qquad w = \frac{m\zeta' + m_1\zeta'_1}{m+m_1}.$$

Exactement comme nous avons montré que CC_1 est la vitesse relative de la molécule m par rapport à m_1, de même nous verrions que SC et SC_1 sont, avant le choc, les vitesses relatives des deux molécules par rapport au centre de gravité du système.

Les composantes de ces vitesses relatives perpendiculairement à la ligne des centres ne sont pas changées après le choc. Les composantes dans le sens OK étant avant le choc p et p_1 deviendront ensuite p' et p'_1. D'après le principe de la conservation du mouvement du centre de gravité, on aura

$$mp + m_1p_1 = mp' + m_1p'_1 = 0,$$

et, d'après le principe des forces vives,

$$mp^2 + m_1 p_1^2 = mp'^2 + m_1 p_1'^2.$$

D'où

$$p' = p, \qquad p_1' = p_1$$

ou

$$p' = -p, \qquad p_1' = -p_1.$$

On voit d'ailleurs que la dernière solution est seule possible, les molécules devant s'écarter après le choc, et que, par conséquent, les deux composantes de la vitesse relative par rapport au centre de gravité, dirigées suivant $K_1 K_2$ parallèle à OK, changent simplement de signe.

De là résulte la construction suivante des segments OC' et OC'_1, qui représentent les vitesses des deux molécules, après le choc, en grandeur et direction. Menons, par le point S, $K_1 K_2$ parallèle à OK, puis, dans le plan des droites $K_1 K_2$ et $C_1 C$, les deux segments SC' et SC'_1, respectivement égaux à SC et SC_1 et également inclinés sur $K_1 K_2$ du côté opposé : les extrémités C' et C'_1 de ces deux dernières lignes sont aussi les extrémités des segments cherchés OC' et OC'_1. Nous pouvons les considérer comme les points de vitesse des deux molécules après le choc. Les projections de OC' et OC'_1 sur les trois axes de coordonnées sont donc les composantes de vitesse $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ des deux molécules après le choc. Cette construction géométrique remplace complètement pour nous le développement algébrique des fonctions (20). Les points C'_1, S et C sont évidemment en ligne droite. Le segment $C'_1 C'$ représente la vitesse relative de la molécule m par rapport à la molécule m_1 après le choc, et l'on voit sur la figure que sa longueur est égale à $C_1 C$, et que l'angle qu'il forme avec OK est $180° - \vartheta$.

Nous n'avons considéré jusqu'à présent qu'un seul des chocs de l'espèce définie et nous avons déterminé les vitesses après ce choc. Nous allons maintenant considérer tous les chocs de cette espèce, c'est-à-dire ceux pour lesquels les conditions (10), (13) et (15) sont satisfaites auparavant, et chercher entre quelles limites sont comprises les valeurs des variables après le choc. Puisque nous supposons la durée des chocs infiniment petite, la direction de la ligne des centres est la même au moment de la fin du choc qu'au moment de son début, et il n'y a qu'à trouver les limites entre lesquelles sont comprises, après le choc, les composantes de vitesse $\xi', \eta', \zeta', \xi_1, \eta'_1, \zeta'_1$. Si nous avions calculé les fonctions (20), il faudrait y considérer ϑ et ε comme

constantes, $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$ comme variables indépendantes et exprimer $d\xi' \, d\eta' \, d\zeta' \, d\xi'_1 \, d\eta'_1 \, d\zeta'_1$ au moyen de

$$(21^b) \qquad d\xi \, d\eta \, d\zeta \, d\xi_1 \, d\eta_1 \, d\zeta_1.$$

Mais nous allons plutôt réaliser cette transformation de coordonnées par le moyen indirect suivant (¹) : $\mathfrak{J}$ et ε doivent toujours être considérés ici comme fixes. Laissons d'abord de côté dans l'expression (21^b) les variables ξ, η, ζ en les considérant comme constantes, et introduisons u, v, w à la place de ξ_1, η_1, ζ_1 en fonction des égalités (21) qui donnent

$$d\xi_1 \, d\eta_1 \, d\zeta_1 = \left(\frac{m + m_1}{m_1}\right)^3 dv \, du \, dw,$$

d'où

$$(21^c) \qquad d\xi \, d\eta \, d\zeta \, d\xi_1 \, d\eta_1 \, d\zeta_1 = \left(\frac{m + m_1}{m_1}\right)^3 d\xi \, d\eta \, d\zeta \, du \, dv \, dw.$$

Maintenant, dans cette expression différentielle, laissons de côté à droite les variables u, v, w et remplaçons ξ, η, ζ par les composantes de vitesse ξ', η', ζ' de la même molécule après le choc. On voit facilement, à l'aide de la *fig.* 3, que, puisque u, v, w ne changent pas, le point S de cette figure reste fixe, et $\mathfrak{J}$ et ε étant toujours des constantes le segment $K_1 K_2$ ne change pas non plus. Alors

$$d\omega' = d\xi' \, d\eta' \, d\zeta'$$

est simplement l'élément de volume que décrit le point C′ quand, S et $K_1 K_2$ restant fixes, le point C décrit un élément de volume arbitrairement donné

$$d\omega = d\xi \, d\eta \, d\zeta;$$

et la symétrie parfaite de la *fig.* 3 montre que les deux éléments se correspondent. Donc

$$d\xi \, d\eta \, d\zeta = d\xi' \, d\eta' \, d\zeta',$$

et il résulte de l'égalité (21^c)

$$(21^d) \qquad d\xi \, d\eta \, d\zeta \, d\xi_1 \, d\eta_1 \, d\zeta_1 = \left(\frac{m + m_1}{m_1}\right)^3 d\xi' \, d\eta' \, d\zeta' \, du \, dv \, dw.$$

(¹) Les raisonnements de cette page sont un peu différents du texte original allemand. M. Boltzmann y a été conduit par des remarques dont il est redevable à MM. Wind, de Gröningen et Segel, de Kasan.

Laissant dans cette expression différentielle ξ', η', ζ' fixes, il reste encore maintenant à introduire dans le membre de droite ξ'_1, η'_1, ζ'_1 à la place de u, v, w. En regardant ξ', η', ζ' comme constantes, les égalités (21^a) donnent

$$du\,dv\,dw = \left(\frac{m_1}{m+m_1}\right)^3 d\xi'_1\,d\eta'_1\,d\zeta'_1,$$

et l'égalité (21^d) devient

$$d\xi\,d\eta\,d\zeta\,d\xi_1\,d\eta_1\,d\zeta_1 = d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'\,d\xi'_1\,d\eta'_1\,d\zeta'_1,$$

ou, plus simplement,

$$d\omega\,d\omega_1 = d\omega'\,d\omega'_1.$$

On arriverait au même résultat (¹) par le calcul explicite des fonctions (20) et le développement du déterminant fonctionnel

$$\sum \pm \frac{\partial\xi'}{\partial\xi}\,\frac{\partial\eta'}{\partial\eta}\cdots\frac{\partial\zeta'_1}{\partial\zeta_1}.$$

Nous allons maintenant considérer, en dehors des chocs définis jusqu'ici, une autre classe de chocs d'une molécule m contre une molécule m_1, que nous appellerons *chocs de l'espèce contraire*. Nous les caractériserons par les conditions suivantes :

1° Le point de vitesse de la molécule m doit, avant le choc, se trouver dans l'élément de volume $d\omega'$; le nombre de molécules m qui se trouvent dans l'unité de volume et pour lesquelles cette condition est satisfaite est donné, comme dans la formule (9), par $f'\,d\omega'$, où f' est la valeur que prend la fonction f quand on y remplace ξ, η, ζ par ξ', η', ζ', c'est-à-dire $f(\xi', \eta', \zeta')$.

2° Le point de vitesse de la moléule m_1 doit, avant le choc, se trouver dans l'élément de volume $d\omega'_1$. Le nombre de molécules m_1 situées dans l'unité de volume et satisfaisant à cette condition est $F'_1\,d\omega'_1$, où F'_1 est une abréviation pour $F(\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1)$.

3° La ligne des centres des deux molécules au moment du choc, tracée cette fois *de* m_1 *vers* m, doit être parallèle à une droite tracée de l'origine des coordonnées à l'intérieur du cône $d\lambda$. (Dans les inté-

(¹) Voir *Wien. Sitzungsber.*, t. XCIV, p. 625, oct. 1886; STANKEVITSCH, *Wied. Ann.*, t. XXIX, p. 153; 1886. Le fait que les angles ϑ et ε dépendent aussi de la position de C et C_1 n'infirme pas la valeur des déductions du texte. On pourrait tout d'abord introduire, au lieu de ϑ et ε, deux angles déterminant la position absolue de OK dans l'espace, puis transformer ξ, η, ..., ζ_1 en ξ', η', ..., ζ'_1, et enfin réintroduire ϑ et ε.

grales que l'on calcule pour le choc de semblables molécules on remplace naturellement la molécule m_1 par celle dont les composantes de vitesse correspondent à ξ_1, η_1, ζ_1.)

La *fig.* 4 représente, autant que possible en conservant les pro-

Fig. 4.

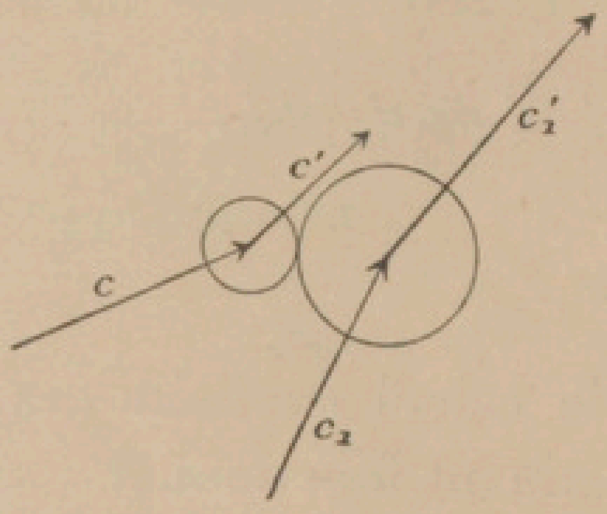
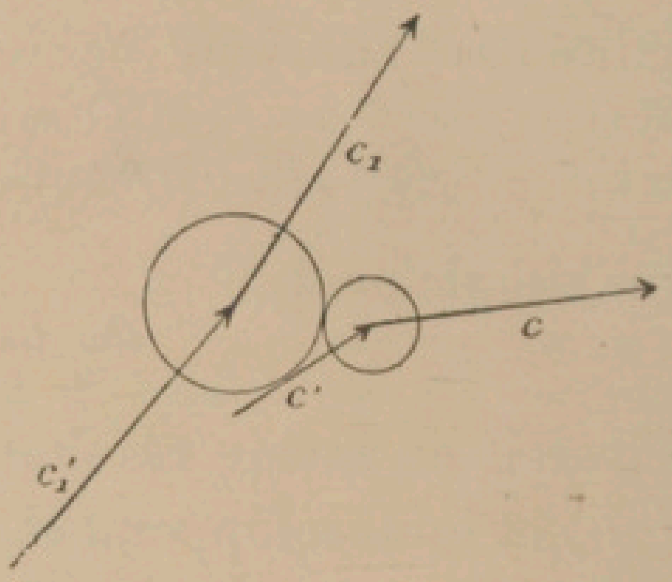


Fig. 5.



portions, un choc de l'espèce définie, correspondant à la figure schématique 3 (p. 24). La *fig.* 5 représente de même un choc de l'espèce contraire. Les flèches allant vers le centre sont les vitesses avant le choc, celles qui en partent les vitesses après le choc. Dans tous les chocs de l'espèce contraire, la vitesse relative de la molécule m par rapport à la molécule m_1 avant le choc est représentée en grandeur et direction par le segment $C'_1 C'$ de la *fig.* 3. Sa grandeur est encore g et elle forme encore l'angle ϑ avec la ligne des centres allant de m vers m_1, car le sens de la ligne des centres est aussi changé. L'angle ϑ devra naturellement être aigu comme précédemment pour que le choc soit possible. Le nombre de chocs de cette espèce contraire qui s'accomplissent pendant le temps dt dans l'unité de volume est donné par une formule tout à fait analogue à la formule (18)

$$(22) \qquad d\nu' = f' F'_1 \, d\omega' \, d\omega'_1 \, \sigma^2 g \cos\vartheta \, d\lambda \, dt.$$

Nous avons appelé ces chocs ceux de l'*espèce contraire,* parce qu'ils donnent une marche opposée à celle des premiers (de l'*espèce définie*), c'est-à-dire que, dans ce cas, les vitesses des deux molécules après le choc satisfont aux conditions (10) et (13), comme le faisaient, avant le choc, les vitesses pour ceux de l'espèce définie.

Par chacun de ces chocs de l'espèce contraire, le nombre $f d\omega$, aussi bien que le nombre $F_1 \, d\omega_1$, croît d'une unité. Pour trouver l'augmentation totale que subit $f d\omega$ par suite des chocs des molécules m contre les molécules m_1 pendant le temps dt, il suffit de remplacer, dans l'expression différentielle (22), ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1, ζ'_1 en fonction de ξ,

η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, ϑ, ε d'après les égalités (20), ce qui donne, puisque $d\omega' d\omega'_1 = d\omega\, d\omega_1$,

$$(23) \qquad d\nu' = f' F'_1\, d\omega\, d\omega_1\, \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\lambda\, dt.$$

Nous laissons dans la formule les lettres f', F' et $d\lambda$, mais en rappelant qu'on doit y regarder les variables ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1, ζ'_1 comme fonctions de ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, ϑ, ε, et $d\lambda$ comme la différentielle du dernier angle. On trouverait, comme on peut le voir, $d\lambda = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varepsilon$ (n° 9). Dans l'expression différentielle (23), il faut regarder ξ, η, ζ, $d\omega$ et dt comme constantes et intégrer pour toutes les valeurs possibles de $d\omega_1$ et $d\lambda$. De cette façon sont exprimés tous les chocs qui ont lieu entre une molécule m et une molécule m_1, de façon que, pour la première molécule, les composantes de vitesse, arbitraires auparavant, satisfassent ensuite aux conditions (10). Le résultat de cette intégration $\int d\nu'$ nous donne donc l'augmentation de $f d\omega$ par suite des chocs des molécules m contre les molécules m_1 pendant le temps dt. Nous trouvons d'une façon analogue, pour les chocs des molécules m entre elles, une valeur $\int dn'$ dont l'expression est

$$(24) \qquad dn' = f' f'_1\, d\omega\, d\omega_1\, s^2 g \cos\vartheta\, d\lambda\, dt,$$

f'_1 est encore une abréviation pour $f(\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t)$. Quant à ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1, ζ'_1, ce sont d'autres fonctions de ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, ϑ et ε représentant les composantes de vitesse après un choc où sont satisfaites les conditions initiales (10), (13) et (15), mais où les deux molécules ont la masse m.

Si nous retranchons de l'accroissement total $f d\omega$ sa diminution totale, nous obtenons la variation

$$\frac{\partial f}{\partial t}\, d\omega\, dt,$$

que subit le nombre $f d\omega$ pendant le temps dt. On a donc

$$\frac{\partial f}{\partial t}\, d\omega\, dt = \int d\nu' - \int d\nu + \int dn' - \int dn.$$

Les variables et les limites d'intégration sont les mêmes dans $\int d\nu$ et $\int d\nu'$, comme aussi dans $\int dn$ et $\int dn'$.

Réunissons ces intégrales et divisons l'égalité par $d\omega\, dt$, il vient, en se reportant aux égalités (18), (19), (23) et (24),

$$(25) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \int (f' F'_1 - f F_1)\, \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\omega_1\, d\lambda + \int (f' f'_1 - f f_1)\, s^2 g \cos\vartheta\, d\omega_1\, d\lambda.$$

L'intégration doit s'étendre à toutes les valeurs possibles de $d\omega_1$ et $d\lambda$. On aurait de même, pour la fonction F, l'égalité

$$(26)\quad \frac{\partial F_1}{\partial t} = \int (f'F'_1 - fF_1)\sigma^2 g \cos\vartheta \, d\omega \, d\lambda + \int (F'F'_1 - FF_1) s_1^2 g \cos\vartheta \, d\omega \, d\lambda.$$

s_1 est ici le diamètre d'une molécule m_1. Dans la formule (26), ξ_1, η_1 et ζ_1 ont des valeurs constantes arbitraires, et il faut intégrer pour toutes les valeurs possibles de ξ, η, ζ. Quant à ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1, ζ'_1, ce sont dans la première intégrale les composantes de vitesse après un choc de l'espèce définie entre deux molécules, dont l'une a la masse m, l'autre la masse m_1, et dans la seconde intégrale les mêmes grandeurs dans le cas où le choc a lieu entre deux molécules de masse m_1; $\frac{\partial F_1}{\partial t}$, F et F' sont des abréviations pour $\frac{\partial F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)}{\partial t}$, $F(\xi, \eta, \zeta, t)$ et $F(\xi', \eta', \zeta', t)$.

L'état devant rester stationnaire, les grandeurs $\frac{\partial f}{\partial t}$ et $\frac{\partial F_1}{\partial t}$ doivent s'annuler pour toutes les valeurs des variables. Cela aura lieu certainement si, dans toutes les intégrales, la quantité placée sous le signe d'intégration est nulle pour toutes les valeurs des variables d'intégration, ou si pour tous les chocs possibles entre molécules m, ou entre molécules m_1, ou entre une molécule m et une molécule m_1, on a

$$(27)\qquad ff_1 = f'f'_1, \qquad FF_1 = F'F'_1, \qquad fF_1 = f'F'_1.$$

Comme la probabilité des chocs de l'espèce primitivement définie est exprimée par l'égalité (18), celle des chocs de l'espèce contraire par l'égalité (23), la validité générale de la troisième des égalités (27) revient à dire que, quelle que soit la façon dont on choisisse $d\omega$, $d\omega_1$ et $d\lambda$, les chocs primitivement définis (les chocs directs) sont aussi fréquents en moyenne que les chocs contraires, ou encore qu'il y a autant de probabilités pour que deux molécules s'écartent l'une de l'autre dans certaines directions que pour qu'elles s'abordent dans les mêmes directions. Le même fait est exprimé par les deux premières égalités (27) pour les chocs entre molécules m ou entre molécules m_1. On voit en somme que l'état d'un gaz doit rester stationnaire s'il y a autant de probabilités pour que deux molécules quelconques s'écartent après un choc d'une certaine façon, qu'il y en a pour qu'elles s'abordent de la même façon.

5. — La loi de répartition des vitesses de Maxwell est la seule possible.

Nous nous occuperons plus tard de la résolution des équations (27) qui n'offre aucune difficulté spéciale. Elle nous conduira nécessairement à la loi connue de répartition des vitesses de Maxwell. Dans le cas de cette loi les deux grandeurs $\frac{\partial f}{\partial t}$ et $\frac{\partial F}{\partial t}$ sont égales à 0, puisque, pour toutes les intégrales, les grandeurs placées sous le signe d'intégration sont identiquement nulles. On démontre ainsi que si la répartition des vitesses de Maxwell existe à un moment pour les molécules du gaz, les chocs suivants la laisseront subsister. Par contre, nous n'avons pas prouvé qu'il soit impossible d'annuler les deux expressions (25) et (26) par l'emploi de fonctions différentes qui n'annuleraient pas séparément, dans toutes les intégrales, pour toutes les valeurs des variables d'intégration, les grandeurs placées sous le signe $\int$. Si peu d'importance que l'on veuille attribuer à des restrictions de cette nature, je me trouve amené à les réfuter par une démonstration spéciale. Comme une de ces démonstration offre une analogie assez intéressante avec le principe de l'entropie, je la reprendrai ici sous la forme que lui a donnée H.-A. Lorentz.

Nous considérons le même mélange gazeux que précédemment et nous conservons aussi les mêmes notations. De plus, nous désignons par $\mathrm{l}f$ et $\mathrm{l}\,F$ les logarithmes naturels des fonctions f et F. Si nous remplaçons dans $\mathrm{l}f$, ξ, η, ζ par les composantes de vitesse d'une molécule déterminée de masse m à un moment donné t, nous obtenons un résultat que nous appelons la *valeur* de la fonction logarithmique correspondant à cette molécule et à ce moment. Nous obtenons de même la valeur de la fonction logarithmique correspondant à une certaine molécule m_1 et à un certain moment, en introduisant dans $\mathrm{l}\,F_1$ les composantes de vitesse ξ_1, η_1, ζ_1 de cette molécule m_1 au temps donné.

Nous allons maintenant calculer la somme H de toutes les valeurs des fonctions logarithmiques correspondant, à un moment donné, à toutes les molécules m et m_1 contenues dans l'unité de volume. Au temps t doivent se trouver dans l'unité de volume $f\,d\omega$ molécules m de l'espèce définie, c'est-à-dire dont les composantes de vitesse sont comprises entre les limites (10). Celles-ci fournissent évidemment

dans la somme H le terme $f\,l\,f\,d\omega$. Formons l'expression analogue pour les molécules m_1 et intégrons pour toutes les valeurs possibles des variables, il vient

$$H = \int f\,l\,f\,d\omega + \int F_1\,l\,F_1\,d\omega_1. \tag{28}$$

Cherchons maintenant la variation que subit H pendant un temps très petit dt. Elle peut être due à deux causes [1] :

Première cause : Chaque molécule m de l'espèce définie fournit, au temps t, le terme $l\,f$ à l'expression (28). Au bout du temps dt la fonction f a subi l'augmentation

$$\frac{\partial f}{\partial t}\,dt.$$

---

[1] On peut, de la manière suivante, présenter sous une forme plus analytique la démonstration donnée dans le texte. Nous comprendrons sûrement dans le calcul toutes les valeurs possibles si nous intégrons, relativement à toutes les variables, de $-\infty$ à $+\infty$, dans les deux intégrales dont la somme est H.

D'ailleurs les vitesses qui n'existent pas en réalité dans le gaz se trouveront éliminées d'elles-mêmes, car pour elles f ou F s'annulera. En opérant ainsi les limites sont invariables, et l'on obtient $\frac{dH}{dt}$ en dérivant par rapport à t sous le signe d'intégration, ce qui donne

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f}{\partial t}\,d\omega + \int \frac{\partial F_1}{\partial t}\,d\omega + \int l\,f\,\frac{\partial f}{\partial t}\,d\omega + \int l\,F_1\,\frac{\partial F_1}{\partial t}\,d\omega_1.$$

On voit, sous cette forme, que les deux premiers termes représentent la variation de H due à la première cause du texte, et qu'ils s'annulent par la raison exprimée dans ce texte. Les deux autres termes représentent la variation de H entraînée par la deuxième cause, et ils donnent, par substitution à $\frac{\partial f}{\partial t}$ et $\frac{\partial F}{\partial t}$ de leurs valeurs fournies par les égalités (25) et (26),

$$\left\{\begin{aligned}\frac{dH}{dt} = {}&\int l\,f(f'F'_1 - fF_1)\,d\rho + \int l\,f(f'f'_1 - ff_1)\,dr \\ &+ \int l\,F_1(f'F'_1 - fF_1)\,d\rho + \int l\,F_1(F'F'_1 - FF_1)\,dr_1,\end{aligned}\right. \tag{29}$$

où $d\rho$, dr et dr_1 sont mis respectivement pour $\sigma^2 g \cos\vartheta\,d\omega\,d\omega_1\,d\lambda$, $s^2 g \cos\vartheta\,d\omega\,d\omega_1\,d\lambda$ et $s_1^2 g \cos\vartheta\,d\omega\,d\omega_1\,d\lambda$. Toutes les intégrations s'étendent à toutes les valeurs possibles des différentielles.

Il est évident, d'ailleurs, que la somme $\int f'\,l\,f'\,d\omega' + \int F'_1\,l\,F'_1\,d\omega'_1$ est aussi égale à H, l'intégration étant étendue à toutes les valeurs possibles. Sa différentiation donne

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f'}{\partial t}\,d\omega' + \int \frac{\partial F'_1}{\partial t}\,d\omega'_1 + \int l\,f'\,\frac{\partial f'}{\partial t}\,d\omega' + \int l\,F'_1\,\frac{\partial F'_1}{\partial t}\,d\omega'_1. \tag{30}$$

On aurait pu trouver les grandeurs $\frac{\partial f'}{\partial t}$ et $\frac{\partial F'_1}{\partial t}$ tout à fait comme $\frac{\partial f}{\partial t}$ et $\frac{\partial F_1}{\partial t}$ en

Donc lf a varié de

$$\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}dt,$$

et chaque molécule m de l'espèce définie fournit dans l'expression (28) le terme

$$lf + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}dt.$$

Toutes les molécules m de l'espèce définie fournissent donc ensemble

---

considérant, au lieu d'un choc où les composantes de vitesse sont auparavant $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$ et deviennent ensuite $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$, un autre choc où elles seraient d'abord $\xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ et deviendraient $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$. La symétrie nous donne donc

$$\frac{\partial f'}{\partial t} = \int (fF_1 - f'F'_1)\,\sigma^2 g \cos\vartheta\, d\omega'_1\, d\lambda + \int (ff_1 - f'f'_1)\, s^2 g \cos\vartheta\, d\omega'_1\, d\lambda;$$

de même pour $\frac{\partial F'_1}{\partial t}$. La substitution de ces valeurs dans l'égalité (30), en remarquant que les deux premières intégrales du membre de droite de cette égalité s'annulent et que $d\omega'\, d\omega'_1 = d\omega\, d\omega_1$, nous donne

$$(31)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \int lf'(fF_1 - f'F'_1)\,d\rho + \int lf'(ff_1 - f'f'_1)\,dr \\ + \int lF'_1(fF_1 - f'F'_1)\,d\rho + \int lF'_1(FF_1 - F'F'_1)\,dr_1. \end{aligned} \right.$$

Puisque dans le choc de deux molécules m, ou de deux molécules m_1, les deux molécules qui se heurtent jouent le même rôle, il en résulte que l'on a

$$\int lf(f'f'_1 - ff_1)\,dr = \int lf_1(f'f'_1 - ff_1)\,dr,$$
$$\int lf'(ff_1 - f'f'_1)\,dr = \int lf'_1(ff_1 - f'f'_1)\,dr,$$

et deux égalités analogues en F.

En tenant compte de ces égalités et en prenant pour $\frac{dH}{dt}$ la moyenne des valeurs (30) et (31), on obtient finalement la valeur donnée dans le texte (n° 33) :

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = &-\frac{1}{2}\int [l(f'F'_1) - l(fF_1)].(f'F'_1 - fF_1)\,d\rho \\ &-\frac{1}{4}\int [l(f'f'_1) - l(ff_1)].(f'f'_1 - ff_1)\,dr \\ &-\frac{1}{4}\int [l(F'F'_1) - l(FF_1)].(F'F'_1 - FF_1)\,dr_1. \end{aligned}$$

Cette démonstration est un peu plus courte, mais elle paraît soumise à certaines restrictions mathématiques (le droit de pouvoir différentier sous le signe d'intégration, par exemple) qui n'ont, en réalité, d'influence que sur sa force probante, et non pas sur l'exactitude de la proposition, dans laquelle il s'agit en réalité de nombres très grands et non pas infinis. Ce théorème a d'ailleurs été démontré sans l'introduction d'aucune intégrale définie. (*Wiener Sitzungsber.*, t. LXVI; octobre 1872, Chapitre II.)

dans l'expression (28), après l'écoulement du temps t, le total

$$\left(lf + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}\,dt\right) f\,d\omega.$$

En étendant ce raisonnement à toutes les molécules m et m_1, on trouve, pour l'augmentation totale que subit H par suite de la variation des grandeurs lf et lF placées sous le signe d'intégration de la formule (28), la valeur

$$\int \frac{\partial f}{\partial t}\,dt\,d\omega + \int \frac{\partial F_1}{\partial t}\,dt\,d\omega_1.$$

Mais ceci n'est pas autre chose que la variation du nombre total des molécules m et m_1 dans l'unité de volume, variation qui doit être nulle, car, ni les dimensions du récipient, ni la répartition uniforme des molécules dans celui-ci ne doivent éprouver de changement.

Seconde cause : Les grandeurs lf et lF de l'expression (28) ne varient pas seules par suite des chocs : les facteurs $f\,d\omega$ et $F_1\,d\omega_1$, qui représentent le nombre des molécules de l'espèce définie, subissent aussi pendant le temps dt une petite variation. La variation dH que subit H de ce fait sera, d'après ce qu'on a dit, égale à la variation totale d'ensemble de H pendant le temps dt. Pour la trouver, désignons de nouveau par $d\nu$ le nombre des chocs de l'espèce définie qui se produisent dans l'unité de volume pendant le temps dt. Par suite de chacun d'eux, le nombre $f\,d\omega$ des molécules m de l'espèce définie et aussi le nombre $F_1\;d\omega_1$ des molécules m_1 de l'espèce définie diminuent d'une unité.

Puisque chacune des premières molécules fournit dans l'expression (28) un terme lf, chacune des autres un terme lF_1, les chocs de l'espèce définie font donc diminuer H en tout de

$$(lf + lF_1)\,d\nu.$$

Mais, d'autre part, par suite de chacun de ces chocs, le nombre $f'\,d\omega'$ des molécules m, dont le point de vitesse est situé dans le parallélépipède $d\omega'$, augmente d'une unité ; et, comme chacune de ces molécules-ci donne, dans l'expression (28), un terme lf', H augmente ainsi de $lf'\,d\nu$. Enfin, le nombre $F'_1\,d\omega'_1$ des molécules m_1, dont le point de vitesse est compris dans le parallélépipède $d\omega'_1$, augmente de même pour chacun de ces chocs d'une unité, et H, pendant le temps dt, augmente de ce fait de $l\,F'_1\,.\,d\nu$. L'augmentation totale de

la grandeur H due aux chocs de l'espèce définie pendant le temps dt est donc

$$(\mathrm{l}f'+\mathrm{l}F'_1-\mathrm{l}f-\mathrm{l}F_1)\,d\nu=(\mathrm{l}f'+\mathrm{l}F'_1-\mathrm{l}f-\mathrm{l}F_1)fF_1\,d\omega\,d\omega_1\,\sigma^2 g\cos\vartheta\,d\lambda\,dt$$

[*voir* l'égalité (18)].

Laissons dans cette expression dt constant, et intégrons par rapport à toutes les autres différentielles pour toutes les valeurs possibles, en regardant naturellement ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1, ζ'_1 comme fonctions des variables d'intégration ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1; nous obtiendrons ainsi l'augmentation totale d_1H que subit H par suite de tous les chocs d'une molécule m contre une molécule m_1. Nous l'écrirons sous la forme symbolique

$$(31^a)\qquad d_1H=dt\int(\mathrm{l}f'+\mathrm{l}F'_1-\mathrm{l}f-\mathrm{l}F_1)f.F_1.d\omega.d\omega_1.\sigma^2 g\cos\vartheta\,d\lambda.$$

Nous pouvons également calculer cette grandeur par la considération de ceux des chocs que nous avons appelés *chocs de l'espèce contraire,* et dont le nombre était, pendant le temps dt, de $d\nu'$ dans l'unité de volume. Chacun de ces chocs diminue respectivement d'une unité les nombres $f'\,d\omega'$ et $F'_1\,d\omega'_1$ des molécules m et m_1 dont les points de vitesse sont compris respectivement dans les parallélépipèdes $d\omega$ et $d\omega_1$; par contre, il augmente d'une unité les nombres $f\,d\omega$ et $F_1\,d\omega_1$ des molécules m et m_1, dont les points de vitesse sont compris respectivement dans les parallélépipèdes $d\omega$ et $d\omega_1$; et, comme chacune des $f'\,d\omega'$ molécules fournit à l'expression (28) un terme $\mathrm{l}f'$, chacune des $F'_1\,d\omega'_1$ molécules un terme $\mathrm{l}F'_1$, chacune des $f\,d\omega$ molécules un terme $\mathrm{l}f$, chacune des $F_1\,d\omega_1$ molécules un terme $\mathrm{l}F_1$, il en résulte que H croît pendant le temps dt, par suite des chocs d'espèce contraire, de

$$\begin{aligned}&(\mathrm{l}f+\mathrm{l}F_1-\mathrm{l}f'-\mathrm{l}F'_1)\,d\nu'\\&=(\mathrm{l}f+\mathrm{l}F_1-\mathrm{l}f'-\mathrm{l}F'_1)f'F'_1\,d\omega\,d\omega_1\,\sigma^2 g\cos\vartheta\,d\lambda\,dt\end{aligned}$$

[*voir* l'égalité (23)].

Si nous laissons dt constant, en intégrant par rapport aux autres variables, nous obtenons finalement pour la variation que nous avons désignée par d_1H la valeur

$$d_1H=dt\int(\mathrm{l}f+\mathrm{l}F_1-\mathrm{l}f'-\mathrm{l}F'_1)f'F'_1\,d\omega\,d\omega_1\,\sigma^2 g\cos\vartheta\,d\lambda.$$

On peut écrire, par conséquent, que d_1H est la moyenne arithmé-

tique entre cette dernière valeur et la valeur (31^a), ce qui donne

$$(32)\qquad d_1\mathrm{H} = \frac{dt}{2}\int [l(f'\mathrm{F}'_1) - l(f\mathrm{F}_1)].[f\mathrm{F}_1 - f'\mathrm{F}'_1]\, d\omega\, d\omega_1\, \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\lambda.$$

Ceci représente l'augmentation de la grandeur H pendant le temps dt par suite des chocs qui se produisent entre une molécule m et une molécule m_1. L'accroissement $d_2\mathrm{H}$, que subit H pendant ce même temps par suite des chocs des molécules m entre elles, se trouvera d'une façon tout à fait analogue. Seulement nous aurons à remplacer dans la formule (32) la masse m_1 et la fonction F par la masse m et la fonction f, et la longueur σ par le diamètre s d'une molécule m. Il faut toutefois remarquer que les deux molécules qui se rencontrent jouant le même rôle dans toutes les intégrations, chaque choc sera compté deux fois, et nous devrons encore diviser par 2 le résultat final. (On a quelque chose d'analogue dans le calcul des coefficients de self-induction ou dans le calcul du potentiel propre d'un système isolé.) Nous obtenons ainsi, en donnant à f_1 et f'_1 le même sens que dans le numéro précédent,

$$d_2\mathrm{H} = \frac{dt}{4}\int [l(f'f'_1) - l(ff_1)].[ff_1 - f'f'_1]\, d\omega\, d\omega_1\, s^2 g \cos\vartheta\, d\lambda.$$

Calculons encore de la même façon l'accroissement que subit H par suite des chocs des molécules m_1 les unes avec les autres. Nous obtiendrons enfin pour le quotient par dt de l'accroissement total $d\mathrm{H}$ de la grandeur H pendant ce temps dt :

$$(33)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{d\mathrm{H}}{dt} = &-\frac{1}{2}\int [l(f'\mathrm{F}'_1) - l(f\mathrm{F}_1)].[f'\mathrm{F}'_1 - f\mathrm{F}_1]\, \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\omega\, d\omega_1\, d\lambda \\ &-\frac{1}{4}\int [l(f'f'_1) - l(ff_1)].[f'f'_1 - ff_1]\, s^2 g \cos\vartheta\, d\omega\, d\omega_1\, d\lambda \\ &-\frac{1}{4}\int [l(\mathrm{F}'\mathrm{F}'_1) - l(\mathrm{F}\mathrm{F}_1)].[\mathrm{F}'\mathrm{F}'_1 - \mathrm{F}\mathrm{F}_1]\, s_1^2 g \cos\vartheta\, d\omega\, d\omega_1\, d\lambda. \end{aligned}\right.$$

Puisque le logarithme d'un nombre croît d'une manière continue en même temps que ce nombre, on voit que dans chacune des trois intégrales le premier facteur entre parenthèses a le même signe que le second. Comme d'ailleurs g est toujours positif et que ϑ est toujours aigu, il en résulte que les grandeurs placées sous le signe d'intégration sont essentiellement positives et ne s'annulent que pour des chocs rasants ou dans lesquels la vitesse relative des molécules est nulle. La somme des trois intégrales ne peut donc être que positive

et, par conséquent, la grandeur que nous avons désignée par H ne peut que décroître avec le temps; tout au plus peut-elle être constante, et cela seulement si tous les termes des trois intégrales s'annulent, c'est-à-dire si, pour tous les chocs, sont satisfaites les égalités que nous avons appelées *égalités* (27). Puisque, d'ailleurs, pour un état stationnaire la grandeur H ne peut évidemment pas varier avec le temps, on démontre ainsi que dans un état stationnaire les égalités (27) sont vérifiées pour tous les chocs de molécules. La seule hypothèse faite ici est que la répartition des vitesses ne comportait au début aucune organisation moléculaire et que l'absence d'organisation persiste. Sous cette condition on a démontré que la grandeur H ne peut que décroître, ce qui revient à dire que la répartition des vitesses doit nécessairement se rapprocher de plus en plus de celle de Maxwell.

6. — Signification mathématique de la grandeur H.

Nous allons reculer encore la résolution des équations (27) et intercaler auparavant quelques remarques relatives à la signification de la grandeur désignée par H. Cette signification est double : elle a un sens mathématique et un sens physique. Nous allons examiner cette première signification dans le cas simple où l'on a un gaz unique placé dans un récipient de volume égal à l'unité. Naturellement nous aurions déjà pu, avec cette supposition d'un gaz unique, simplifier énormément les conclusions auxquelles nous sommes arrivés précédemment; mais il nous aurait alors fallu renoncer à démontrer en même temps la loi d'Avogadro.

Avant tout, il faut faire quelques remarques sur les principes du calcul des probabilités.

Supposons qu'on prenne successivement, absolument au hasard, vingt boules dans une urne qui en contient un très grand nombre de noires et un nombre égal de blanches, entièrement semblables d'ailleurs. Le cas où l'on ne tirerait que des boules noires est exactement aussi probable que celui où l'on tirerait d'abord une boule noire, puis une blanche, puis une noire, et ainsi de suite en alternant. Mais il y a plus de chances de tirer, sur les vingt fois, dix boules noires et dix blanches que de ne tirer que des noires : la probabilité relative de la première de ces éventualités par rapport à la seconde est exprimée

par le nombre $\frac{20!}{10!\,10!}$, qui représente le nombre de permutations possibles entre les éléments d'une rangée formée de dix boules blanches et de dix noires, et dans laquelle les boules d'une même couleur seraient entièrement semblables. Car chacune de ces permutations correspond à un cas exactement aussi probable que le cas unique où les boules seraient toutes noires. De même si l'on avait dans l'urne un très grand nombre de boules semblables, dont les unes seraient blanches, d'autres noires, d'autres bleues, d'autres rouges, etc., toutes d'ailleurs en nombre égal, la probabilité de tirer a boules blanches, b noires, c bleues, etc., serait

$$\frac{(a+b+c\ldots)!}{a!\,b!\,c!\ldots} \tag{34}$$

fois plus grande que celle de ne tirer que des boules d'une seule couleur.

Exactement comme dans cet exemple particulier, le cas où, dans un gaz, toutes les molécules auraient des vitesses égales et parallèles entre elles est précisément aussi probable que celui où chaque molécule aurait une vitesse égale et parallèle à celle qu'elle a eue en réalité à un moment déterminé dans le gaz. Mais, si nous comparons la première de ces éventualités avec celle où régnerait dans le gaz la répartition des vitesses de Maxwell, nous trouverons encore qu'il y a beaucoup plus de cas possibles en faveur de cette dernière.

Pour exprimer la probabilité relative de ces deux éventualités par un nombre de permutations, nous opérerons comme il suit : si nous considérons tous les chocs pour lesquels le point de vitesse d'une des molécules qui se heurtent avant le choc est situé à l'intérieur d'un élément de volume donné infiniment petit, nous savons que ce point de vitesse se trouve de nouveau, après le choc, dans un élément de volume ayant exactement même grandeur, les autres variables qui caractérisent le choc restant constantes. Divisons tout l'espace en un très grand nombre (ζ) d'éléments de volume égaux ω (des cellules); il y a autant de probabilités pour que le point de vitesse d'une molécule soit dans l'un de ces éléments de volume que dans tout autre, exactement comme tout à l'heure on avait autant de chances de tirer une boule blanche qu'une noire ou une bleue. A la place du nombre a de boules blanches que l'on tirait, nous devons mettre maintenant le nombre $n_1\omega$ des molécules dont les points de vitesse sont situés dans le premier de nos éléments de volume, à la place de b le nombre $n_2\omega$ de celles dont les points de vitesse sont dans le

second, etc. A la place de la formule (34), nous obtenons ainsi

$$(35)\qquad Z = \frac{n!}{(n_1\omega)!\,(n_2\omega)!\,(n_3\omega)!\ldots},$$

probabilité relative pour que le point de vitesse de $n_1\omega$ molécules soit dans le premier élément de volume ω, celui de $n_2\omega$ molécules dans le second, etc. $n = (n_1 + n_2 + n_3 \ldots)\omega$ est le nombre total de toutes les molécules du gaz. Ainsi considérons par exemple le cas où toutes les molécules auraient des vitesses égales et parallèles, ce qui revient à dire que tous les points de vitesse seraient dans la même cellule; Z serait alors égal à $\frac{n!}{n!} = 1$; il n'y aurait aucune autre permutation possible. On aurait une supposition déjà beaucoup plus probable en considérant le cas où une moitié des molécules aurait une vitesse déterminée en grandeur et en direction, l'autre moitié en ayant une autre également déterminée en grandeur et direction : alors la moitié des points de vitesse serait dans une cellule, l'autre moitié dans une seconde, et l'on aurait ainsi

$$Z = \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!\left(\frac{n}{2}\right)!},$$

etc.

Puisque nous supposons que le nombre des molécules est excessivement grand, nous pouvons aussi regarder les nombres $n_1\omega$, $n_2\omega$, ... comme très grands.

Nous allons utiliser la formule d'approximation

$$p! = \sqrt{2p\pi}\left(\frac{p}{e}\right)^p,$$

où e est la base des logarithmes naturels et p un nombre arbitraire, mais grand [1].

Désignons comme précédemment par l le logarithme naturel; cette formule donne

$$\mathrm{l}[(n_1\omega)!] = (n_1\omega + \tfrac{1}{2})\,\mathrm{l}\,n_1 + n_1\omega(\mathrm{l}\,\omega - 1) + \tfrac{1}{2}(\mathrm{l}\,\omega + \mathrm{l}\,2\pi).$$

Si l'on néglige ici $\frac{1}{2}$ devant $n_1\omega$, qui est un nombre très grand, et si l'on forme l'expression analogue pour $(n_2\omega)!$, $(n_3\omega)!$, ..., on obtient

$$\mathrm{l}\,Z = -\,\omega(n_1\,\mathrm{l}\,n_1 + n_2\,\mathrm{l}\,n_2 + \ldots) + C,$$

---

[1] Voir SCHLÖMILCH, *Comp. der höh. Analysis*, t. I, p. 437 (3e édition).

où

$$C = l(n!) - n(l\,\omega - 1) - \frac{\zeta}{2}(l\,\omega + l\,2\pi)$$

a toujours même valeur pour toutes les répartitions de vitesse, et peut être regardé comme une constante. Car nous cherchons seulement la probabilité relative de la répartition des différents points de vitesse de nos molécules dans nos cellules ω, en regardant naturellement comme des quantités invariables données la répartition des cellules et, par suite, la grandeur d'une cellule ω, le nombre des cellules ζ, le nombre total n des molécules et leur force vive totale.

La répartition la plus vraisemblable des points de vitesse des molécules dans nos cellules sera celle pour laquelle $l\,Z$ passera par un maximum, pour laquelle, par conséquent,

$$\omega[n_1 l\, n_1 + n_2 l\, n_2 + \ldots]$$

passera par un minimum. Écrivons de nouveau $d\xi\, d\eta\, d\zeta$ pour ω et $f(\xi, \eta, \zeta)$ pour n_1, n_2, ... La somme se transforme en une intégrale et devient

$$\omega[n_1 l\, n_1 + n_2 l\, n_2 + \ldots] = \int f(\xi, \eta, \zeta)\, l f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Mais cette expression est entièrement identique à celle à laquelle se réduit la grandeur H donnée par la formule (28) pour un gaz unique. Le théorème du numéro précédent, d'après lequel H décroît par suite des chocs, signifie donc en somme que la répartition des vitesses des molécules gazeuses se rapproche de plus en plus, sous l'influence des chocs, de la répartition la plus probable, à condition que le système soit à l'état inorganisé au point de vue moléculaire et que, par suite, le calcul des probabilités puisse intervenir.

Je dois me contenter ici de cette indication incidente et je renvoie aux *Sitzungsberichte der Wiener Akad.*, t. LXXVI; 11 oct. 1877.

Ici doit se placer, par le rapprochement des idées, une remarque faite il y a déjà longtemps par Loschmidt. Supposons un gaz qui soit renfermé dans un récipient à parois absolument lisses et élastiques. Au début règne dans ce gaz une répartition de vitesse quelconque qui n'est pas la plus probable, mais qui, cependant, ne comporte aucune organisation moléculaire; par exemple, toutes les molécules ont une même vitesse c. Après l'écoulement d'un certain temps t, la répartition qui y régnera sera très voisine de celle de Maxwell. Imaginons qu'au temps t la vitesse de chaque molécule ait sa direction exactement renversée sans que sa grandeur change. Le gaz repassera alors en sens

inverse par tous ses états précédents. Nous avons donc le cas d'une distribution de vitesses qui se transforme en une autre de plus en plus éloignée de la plus probable, où par conséquent H croît par suite des chocs. Ceci n'est nullement en contradition avec ce qui a été démontré au n° 5; car la supposition faite à ce moment que la répartition ne présentait aucune organisation moléculaire n'est pas réalisée ici, puisque, après l'inversion exacte de toutes les vitesses, chaque molécule ne heurtera pas les autres conformément aux lois des probabilités, mais suivant une loi très particulière et qu'on peut calculer d'avance. Dans l'exemple cité, dans lequel nous supposerons égales les masses de toutes les molécules, celles-ci avaient toutes au début la même vitesse c. Après qu'en moyenne chaque molécule aura été heurtée une fois, beaucoup de molécules auront une autre vitesse γ; mais, en laissant de côté les quelques-unes qui auront subi plusieurs chocs, toutes ces molécules viennent d'éprouver un choc dans lequel l'autre molécule heurtante aura reçu la vitesse $\sqrt{2c^2-\gamma^2}$. Supposons maintenant que nous changions à nouveau exactement les vitesses de signe, alors presque toutes les molécules dont la vitesse est γ iront heurter précisément celles dont la vitesse est $\sqrt{2c^2-\gamma^2}$, et c'est là une loi caractéristique d'un état d'organisation moléculaire.

Le fait que H augmente ici n'est pas non plus en contradiction avec les lois du calcul des probabilités. Car, ce qui résulte de celles-ci, c'est la non-probabilité et non pas l'impossibilité de cette augmentation, tandis qu'au contraire il en résulte expressément que chaque répartition, aussi peu vraisemblable qu'elle soit, a une probabilité qui, si petite soit-elle, est différente de zéro. Même si la distribution des vitesses de Maxwell est établie, le cas où la première molécule aurait justement la vitesse qu'elle a réellement à un moment donné, de même pour la deuxième, etc., n'est en aucun cas plus probable que celui où toutes les molécules auraient la même vitesse.

On ne ferait un faux raisonnement manifeste que si, remarquant que tout mouvement où H décroît se transforme, par l'inversion, en un autre où H croît, on en concluait que tous deux sont également vraisemblables. Supposons que, pour un certain mouvement, H ait décru depuis le temps t_0 jusqu'au temps t_1. Si au temps t_0 l'on change le signe de toutes les vitesses, on ne sera aucunement conduit à un mouvement pour lequel H doive croître; au contraire, H décroîtra probablement de nouveau. Ce n'est que si l'on produit l'inversion des vitesses au temps t_1 que l'on obtient un mouvement où H croît pen-

dant le temps $t_1 - t_0$; mais, probablement, il décroîtra après cela, de sorte qu'ainsi les mouvements pour lesquels H est continuellement très voisin de sa valeur minima sont de beaucoup les plus vraisemblables [1].

C'est en se basant sur ce principe de l'inversion que M. Planck a cherché à démontrer que la répartition des vitesses de Maxwell était la seule qui pût rester stationnaire. Il est vrai qu'à ma connaissance il n'a pas tiré du principe d'Hamilton la démonstration que tout mouvement stationnaire se transforme en un autre de même nature par l'inversion.

On peut cependant affirmer ce qui suit :

Si l'on a une répartition donnant un état stationnaire A (à une approximation quelconque près), et si, lorsqu'elle a duré un certain temps arbitraire, on change brusquement de signe toutes les vitesses, on obtient un mouvement B qui restera stationnaire (à la même approximation près) pendant le même temps. Nous avons vu qu'une répartition inorganisée au point de vue moléculaire peut se transformer par l'inversion de toutes les vitesses en une autre qui présente une organisation; on pourrait croire, d'après cela, que le mouvement B sera organisé au point de vue moléculaire. On peut avoir en tout cas, pour certaines formes de vases, des mouvements organisés qui restent stationnaires aussi longtemps qu'on veut. Il semble cependant que ces mouvements puissent être changés par des déformations des récipients aussi petites que l'on voudra. Supposons que le mouvement B ne puisse pas rester organisé au point de vue moléculaire pendant toute sa durée et, de plus, que pour le mouvement A chaque vitesse soit aussi probable qu'une autre égale, mais dirigée en sens inverse. Dans ce cas, l'état B doit être identique à A, puisque, d'après la seconde supposition, la grandeur et la direction de chaque vitesse dans B ont même probabilité que dans A, et que d'après la première les chocs ont lieu conformément aux lois du calcul des probabilités. Mais, dans la répartition B, chaque choc inverse doit se produire exactement aussi souvent que le choc direct correspondant dans A, puisque les deux répartitions sont exactement le contraire l'une de l'autre. Donc, dans B chaque choc inverse est exactement aussi probable que le choc direct correspondant l'est dans A. Mais, puisque les deux états sont identiques, il en résulte que, dans chacun d'eux, chaque choc direct est aussi probable que le choc in-

---

[1] Voir *Nature*, t. LI, p. 413; 28 février 1895.

verse correspondant; d'où l'on conclut que les égalités (27) sont vérifiées, ce qui entraîne, comme conséquence nécessaire, la répartition de Maxwell. Dans les cas où l'on ne peut pas affirmer *a priori* la probabilité égale de chaque vitesse et de celle qui lui est égale, mais dirigée en sens contraire, par exemple quand la pesanteur agit, la démonstration de Planck ne paraît pas applicable, mais le théorème du minimum, au contraire, reste valable [1].

On peut faire ici une remarque. Les grandeurs désignées plus haut par $d\omega = d\xi\, d\eta\, d\zeta$, et que nous appelons maintenant ω, sont des éléments de volume, à proprement parler des différentielles. Le nombre n des molécules placées dans l'unité de volume est un nombre très grand, il est vrai, mais pourtant fini. (Si nous prenons le centimètre cube comme unité de volume, c'est pour l'air, dans les conditions ordinaires, quelques trillions de molécules.) Il peut, par suite, paraître étonnant que nous considérions les expressions

$$n_1\omega, \quad n_2\omega, \quad f(\xi, \eta, \zeta, t)\, d\xi\, d\eta, d\zeta$$

comme des nombres qui seraient entiers et même très grands. On pourrait aussi bien effectuer les mêmes calculs en supposant que ce soient des fractions; elles représenteraient alors simplement les probabilités. Seulement un véritable nombre de choses est toujours beaucoup plus facile à concevoir qu'une simple probabilité, et, en particulier, les idées exposées en dernier lieu auraient besoin d'explications beaucoup plus longues, car on ne peut pas parler du nombre de permutations d'une fraction. Faisons d'ailleurs observer, relativement à

---

[1] Il faudrait fortifier ce qui précède en faisant voir par une démonstration spéciale que les cas suivants ne sont pas possibles : 1° En dehors de celle de Maxwell il existe encore une seconde distribution des vitesses, stationnaire et inorganisée au point de vue moléculaire, où chaque vitesse n'est pas exactement aussi probable que la vitesse contraire, et même une troisième obtenue par l'inversion de la seconde. 2° En dehors de la répartition de Maxwell (la plus probable), qui ne peut pas généralement se transformer par l'inversion en un système organisé, car sans cela un état organisé aurait même probabilité qu'un état inorganisé, il en existe une autre exceptionnelle inorganisée et stationnaire, qui devient par l'inversion organisée au point de vue moléculaire. 3° Il y a aussi des états organisés au point de vue moléculaire qui sont stationnaires. Les deux derniers points se rapportent aussi au cas où il n'y a pas de forces extérieures.

On ne peut pas se servir du théorème du minimum pour démontrer l'impossibilité de la troisième supposition, et cette démonstration doit vraisemblablement présenter certaines difficultés. Bien entendu l'expression *inorganisé au point de vue moléculaire* ne représente qu'un cas limite, celui de l'état vers lequel tend un mouvement primitivement organisé après un temps qui, théoriquement, doit être infiniment grand, mais qui est pratiquement très court.

ces considérations, que nous pouvons choisir l'unité de volume aussi grande que nous voulons. Nous pouvons supposer qu'il existe dans l'unité de volume une quantité de gaz homogène assez grande pour que ω contienne toujours encore les points de vitesse d'un très grand nombre de molécules, même si on l'a choisi très petit. L'ordre de grandeur du volume choisi comme unité de volume est entièrement indépendant de l'ordre de grandeur de l'élément de volume ω et de $d\xi\, d\eta\, d\zeta$.

Il est peut-être plus délicat de supposer infiniment grand, comme cela nous arrivera plus loin, non seulement le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, dont le point de vitesse est à l'intérieur d'un volume différentiel, mais aussi le nombre des molécules dont le centre se trouve dans un élément de volume. Cette dernière supposition n'est pas justifiée, en effet, quand il s'agit de phénomènes où les variations finies de propriétés du gaz se produisent dans des espaces dont les dimensions ne sont pas plus grandes que celles du parcours moyen des molécules. (Ondes sonores de $\frac{1}{100}$ de millimètre de longueur, phénomènes radiométriques, frottement gazeux dans le vide de Sprengel, etc.) Tous les autres phénomènes se passent dans un espace assez grand pour qu'on puisse construire des éléments de volume qui puissent être regardés comme différentiels pour un mouvement visible et contiennent cependant encore un très grand nombre de molécules. En négligeant de petits termes dont l'ordre de grandeur est absolument indépendant de celui des termes qui entrent dans le résultat final, on n'agit pas du tout comme si l'on négligeait des termes du même ordre de grandeur que ceux dont est tiré ce résultat (*voir* le commencement du n° 14). Tandis que cette dernière approximation fausserait le résultat, la première n'est qu'une conséquence nécessaire de la conception atomistique, qui caractérise la signification du résultat; celui-ci sera d'autant plus exact que les dimensions des molécules seront supposées plus petites par rapport à celles des corps visibles. En réalité, au point de vue atomistique, il en est de même des équations différentielles de l'élasticité et de l'hydrodynamique, qui ne sont pas absolument exactes, mais ne sont que des expressions approchées, d'autant plus valables que les dimensions dans lesquelles se produisent les mouvements visibles étudiés sont plus grandes par rapport à celles des molécules. De même, la loi de répartition des vitesses pour les molécules n'est pas mathématiquement exacte tant que le nombre des molécules n'est pas supposé mathématiquement infiniment grand. L'inconvénient ve-

nant de ce qu'on admet comme exactes les équations différentielles de l'hydrodynamique, est compensé par l'avantage d'une clarté bien plus grande.

7. — La loi de Boyle-Charles-Avogadro. — Chaleur transmise.

Arrivons maintenant à la résolution des équations (27). Celles-ci ne sont qu'un cas particulier des équations (147) dont nous nous occuperons au n° 18. Il résulte de ces équations, comme nous le démontrerons en détail, que les fonctions f et F ne doivent dépendre que de la grandeur de la vitesse et non pas de sa direction. Nous pourrions, pour le cas particulier actuel, appliquer déjà le même mode de démonstration. Uniquement pour ne pas nous répéter, nous admettrons ici, sans démonstration, que ni la forme du récipient, ni aucune circonstance spéciale ne peut influer sur la répartition des vitesses. Alors, puisque toutes les directions de l'espace sont équivalentes, les fonctions f et F doivent être indépendantes de la direction et ne peuvent être fonctions que de la grandeur des vitesses correspondantes c et c_1. Posons $f = e^{\varphi(mc^2)}$ et $F = e^{\Phi(m_1 c_1^2)}$, la dernière des équations (27) devient alors

$$\varphi(mc^2) + \Phi(m_1 c_1^2) = \varphi(mc'^2) + \Phi(mc^2 + m_1 c_1^2 - mc'^2)$$

(puisque la force vive se conserve dans chaque choc).

Les deux grandeurs mc^2 et $m_1 c_1^2$ sont évidemment ici entièrement indépendantes l'une de l'autre, et la troisième grandeur mc'^2, également indépendante des deux premières, peut prendre toutes les valeurs depuis zéro jusqu'à $mc^2 + m_1 c_1^2$. Désignons ces trois grandeurs par x, y, z, nous obtenons, en prenant les dérivées partielles de cette dernière équation successivement par rapport aux trois variables x, y et z,

$$\varphi'(x) = \Phi'(x + y - z),$$

$$\Phi'(y) = \Phi'(x + y - z),$$

$$0 = \varphi'(z) - \Phi'(x + y - z),$$

d'où

$$\varphi'(x) = \Phi'(y) = \varphi'(z).$$

Puisque la première de ces expressions ne contient ni y ni z, et que la deuxième et la troisième lui sont égales, il s'ensuit que cette

deuxième ne peut contenir y, ni cette troisième z. Mais elles ne contiennent pas d'autres variables : donc ce sont des constantes; puisqu'elles sont égales l'une à l'autre, les autres dérivées des deux fonctions φ et Φ sont aussi égales à la même constante $-h$, et il vient

$$(36) \qquad f = a e^{-hmc^2}, \qquad F = A e^{-hm_1c_1^2}.$$

Le nombre dn_c des molécules m comprises dans l'unité de volume dont la vitesse, quelle que soit sa direction, est comprise entre deux grandeurs c et $c + dc$, est évidemment égal au nombre de celles dont le point de vitesse est compris entre deux sphères décrites de l'origine des coordonnées comme centre avec c et $c + dc$ comme rayons. Or cet espace occupe le volume $d\omega = 4\pi c^2\, dc$. On a donc, d'après la formule (11),

$$(37) \qquad dn_c = 4\pi a\, e^{-hmc^2} c^2\, dc.$$

Les molécules dont la vitesse est comprise, en grandeur, entre c et $c + dc$, et fait en direction avec une droite fixe (par exemple l'axe des abscisses) un angle compris entre ϑ et $\vartheta + d\vartheta$, sont identiques à celles dont le point de vitesse est situé dans un anneau compris entre les deux sphères précédentes de rayon c et $c + dc$, et les surfaces des deux cônes ayant pour sommet l'origine des coordonnées, pour axe l'axe des abscisses, et dont les génératrices font avec l'axe les angles ϑ et $\vartheta + d\vartheta$. Comme le volume de cet anneau est égal à $2\pi c^2 \sin\vartheta\, dc\, d\vartheta$, le nombre des molécules satisfaisant à ces conditions est donné par l'expression

$$(38) \qquad dn_{c,\vartheta} = 2\pi a e^{-hmc^2} c^2 \sin\vartheta\, dc\, d\vartheta = \frac{dn_c \sin\vartheta\, d\vartheta}{2}.$$

Intégrons l'expression (37) pour toutes les vitesses possibles, en faisant par conséquent varier c de 0 à l'infini, nous obtenons le nombre total n de molécules comprises dans l'unité de volume. Cette intégration et les suivantes seront facilement effectuées à l'aide des deux formules d'intégration connues

$$(39) \qquad \int_0^\infty c^{2k} e^{-\lambda c^2} dc = \frac{1.3\ldots(2k-1)\sqrt{\pi}}{2^{k+1}\sqrt{\lambda^{2k+1}}}, \qquad \int_0^\infty c^{2k+1} e^{-\lambda c^2} dc = \frac{k!}{2\lambda^{k+1}}.$$

Il s'ensuit

$$(40) \qquad n = a\sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}},$$

et les équations (36) et (37) peuvent alors s'écrire

$$f = n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}\, e^{-hmc^2}, \tag{41}$$

$$F = n_1\sqrt{\frac{h^3 m_1^3}{\pi^3}}\, e^{-hm_1c_1^2}, \tag{42}$$

$$dn_c = 4n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}}\, e^{-hmc^2} c^2\, dc. \tag{43}$$

Multiplions le nombre dn_c par le carré c^2 de la vitesse des molécules dont le nombre est dn_c, puis intégrons pour toutes les vitesses possibles, et divisons enfin par le nombre total n de toutes les molécules comprises dans l'unité de volume. Nous obtiendrons ainsi une grandeur que nous appellerons le *carré moyen des vitesses,* et que nous désignerons par la notation $\overline{c^2}$. Elle est égale à

$$\overline{c^2} = \frac{\int_0^\infty c^2\, dn_c}{\int_0^\infty dn_c} = \frac{3}{2hm}. \tag{44}$$

On trouverait d'une façon analogue pour la vitesse moyenne la valeur

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty c\, dn_c}{\int_0^\infty dn_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi hm}}. \tag{45}$$

Il en résulte

$$\frac{\overline{c^2}}{(\bar{c})^2} = \frac{3\pi}{8} = 1,178\ldots \tag{46}$$

Portons maintenant sur l'axe des abscisses les différentes valeurs de c et élevons aux points correspondants des ordonnées ayant pour longueur $c^2 e^{-hmc^2}$. Ces ordonnées seront, par conséquent, proportionnelles à la probabilité pour que la vitesse soit comprise entre c et $c + dc$, dc étant le même pour toutes les valeurs de c. Nous obtenons ainsi une courbe dont la plus grande ordonnée correspond à l'abscisse

$$c_w = \frac{1}{\sqrt{hm}}. \tag{47}$$

On appelle généralement cette abscisse c_w la *vitesse la plus probable.*

Portons de même sur l'axe des abscisses le carré de la vitesse $x = c^2$, et élevons une ordonnée proportionnelle à la probabilité pour que c^2 soit compris entre x et $x + dx$, la différentielle dx étant la même pour toutes les valeurs de x; cette ordonnée sera donc proportionnelle à $\sqrt{x}\, e^{-hmx}$. La plus grande ordonnée est portée pour $x = \frac{1}{2hm}$, ce qui ne correspond pas à $c = c_w$, mais à $c = \frac{c_w}{\sqrt{2}}$. On pourrait aussi, dans un certain sens, appeler $\frac{c_w^2}{2}$ le *carré de vitesse le plus probable*.

Si l'on considère dans le gaz un volume égal à l'unité, et si l'on cherche la moyenne ou la plus probable des vitesses de toutes les molécules qui s'y heurtent dans l'unité de temps, on obtient de nouvelles grandeurs qui sont différentes de celles que nous avons définies *vitesse moyenne* et *vitesse la plus probable*.

Toutes ces expressions n'ont donc pas de définition précise; en en prenant la moyenne, on n'a pas une quantité définie exactement. Nous rencontrerons des équivoques semblables dans la définition du parcours moyen.

Puisque

$$c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2,$$

on a

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{1}{3}\overline{c^2} = \frac{1}{2hm}. \tag{48}$$

Les valeurs moyennes les plus diverses pourraient être calculées d'une façon analogue. On aurait, par exemple,

$$\overline{\xi^4} = \frac{\displaystyle\iiint_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-hm(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta}{\displaystyle\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta} = \frac{\displaystyle\int_0^\infty \xi^4 e^{-hm\xi^2} d\xi}{\displaystyle\int_0^\infty e^{-hm\xi^2} d\xi} = \frac{3}{4h^2m^2} = 3(\overline{\xi^2})^2. \tag{49}$$

Il en serait évidemment de même pour un second gaz, et, puisque h doit avoir la même valeur pour les deux gaz d'un mélange, on a, d'après la formule (44), pour deux gaz mélangés, quelle que soit la densité de chacun des gaz séparément,

$$m\overline{c^2} = m_1\overline{c_1^2}. \tag{50}$$

Lorsque deux espèces différentes de molécules gazeuses sont mélangées dans un certain espace, en général celles d'une espèce com-

muniqueront de la force vive à celles de l'autre, ou inversement. L'équation précédente montre qu'aucun de ces faits ne se produit, que les deux gaz, dont la densité et la constitution primitive persistent, sont en équilibre thermique si tous deux sont dans l'état de Maxwell, et si la force vive moyenne d'une molécule a la même valeur pour chacun des deux gaz.

Pour juger si deux gaz ont la même température, ou si un gaz d'une densité plus grande a la même température qu'un autre semblablement constitué d'une densité plus faible, nous devons nous figurer les gaz en question séparés par une paroi conductrice de la chaleur et chercher ensuite dans ce cas l'équilibre de température. Les phénomènes moléculaires dans une paroi conductrice solide telle que celle-ci, ne peuvent pas être tirés de principes de calcul aussi clairs; mais cependant, ce qui est très vraisemblable et peut d'ailleurs être confirmé par le calcul (d'ailleurs seulement sous certaines hypothèses), c'est que la condition d'équilibre de température trouvée plus haut subsiste ici. (*Voyez* la disposition mécanique de Bryan au n° 19.) Ce qui démontre expérimentalement que cette condition doit subsister, c'est le fait que l'expansion d'un gaz dans le vide et la diffusion de deux gaz se font sans changement de température considérable. Moyennant cette supposition, si deux gaz sont en équilibre thermique, c'est-à-dire s'ils ont même température, il faut que la force vive moyenne d'une molécule soit la même dans les deux gaz ; ceci d'ailleurs qu'ils aient même constitution avec des densités différentes, ou qu'ils soient différents. La température peut ainsi être regardée comme étant pour tous les gaz une même fonction ne dépendant que de la force vive moyenne d'une molécule. De la formule (6) il résulte donc que, pour deux gaz à la même température, si de plus la pression est la même pour les deux par unité de surface, $n = n_1$, c'est-à-dire que le nombre des molécules est le même par unité de volume dans les deux gaz, ce qui est la loi connue d'Avogadro. De plus, puisque pour deux gaz de même nature m est constant, il en résulte que pour deux masses d'un même gaz à la même température, mais à des pressions différentes, $\overline{c^2}$ est constant, et, par suite, que, d'après la formule (7), la pression p est proportionnelle à la densité ρ, ce qui est la loi de Boyle ou de Mariotte.

Nous allons maintenant choisir comme gaz normal un gaz aussi parfait que possible, l'hydrogène par exemple. Désignons, pour ce gaz normal, par P, ρ', M, C, la pression, la densité, la masse et la vitesse d'une molécule. Pour un autre gaz quelconque nous prendrons

les petites lettres correspondantes. Prenons comme substance thermométrique le gaz normal à volume constant, par conséquent à densité constante ; en d'autres termes, choisissons une mesure de température telle que la température T soit proportionnelle à la pression du gaz normal sur l'unité de paroi, sa densité restant constante. D'après la formule $P = \frac{\rho' \overline{C^2}}{3}$, ρ' étant constant, la température T, qui doit être proportionnelle à P, le sera aussi à $\overline{C^2}$. Désignons par 3R la constante de proportionnalité. On a alors, pour cette densité,

$$\overline{C^2} = 3RT. \tag{51}$$

Si le gaz normal a une autre densité, la température T reste la même si $\overline{C^2}$ a encore même valeur. Donc R est encore indépendant de la densité, et la formule $P = \frac{\rho' \overline{C^2}}{3}$ se transforme en $P = R\rho' T$. La constante R peut être choisie arbitrairement, par exemple de façon que la différence entre les températures que prend le gaz, quand il est mis successivement au contact de la glace fondante et de l'eau bouillante, soit égale à 100. Il résulte d'ailleurs de là que la valeur absolue de la température de la glace fondante est déterminée. Car elle doit être à la différence de température (100) qu'il y a entre l'eau bouillante et la glace fondante, comme la pression de l'hydrogène à cette dernière température est à la différence de ses pressions aux deux températures (toutes les pressions étant prises pour une même densité). Cette proportion donne, pour la température de la glace fondante, environ 273.

Pour un autre gaz, auquel se rapportent les petites lettres, on a de la même façon $p = \frac{\rho \overline{c^2}}{3}$, et puisque, à la même température,

$$m\overline{c^2} = M\overline{C^2},$$

il résulte de l'égalité (51)

$$\overline{c^2} = \frac{M\overline{C^2}}{m} = 3\frac{M}{m}RT = \frac{3R}{\mu}T = 3rT, \tag{51^a}$$

où $\mu = \frac{m}{M}$ est ce qu'on appelle le *poids moléculaire*, c'est-à-dire le rapport de la masse ou du poids d'une molécule du gaz considéré à la masse d'une molécule du gaz normal (la molécule étant définie comme un petit fragment de corps existant et se mouvant à l'état libre). Portons cette valeur de $\overline{c^2}$ dans l'égalité $p = \frac{\rho \overline{c^2}}{3}$, nous obtenons, pour

un autre gaz quelconque,

$$p = \frac{R}{\mu}\rho T = r\rho T, \tag{52}$$

où r est la constante de l'équation des gaz pour le gaz considéré et R une constante, la même pour tous les gaz.

L'équation (52) est évidemment l'expression des lois réunies de Boyle, Charles et Avogadro.

8. — **Chaleurs spécifiques. — Signification physique de la grandeur H.**

Considérons maintenant un gaz unique de volume quelconque Ω. Donnons-lui une quantité de chaleur dQ (mesurée en unités de travail), ce qui doit faire croître sa température de dT et son volume de $d\Omega$. Posons

$$dQ = dQ_1 + dQ_4,$$

dQ_1 étant la chaleur utilisée pour augmenter l'énergie moléculaire, dQ_4 celle qui produit un travail extérieur. Si les molécules gazeuses sont des sphères parfaitement polies, les chocs ne produisent aucune force susceptible de les faire tourner sur elles-mêmes. Nous admettons essentiellement qu'il n'existe pas de telles forces. Donc, si les molécules avaient un mouvement de giration quelconque, ce mouvement ne pourrait en aucun cas être modifié par l'introduction de la quantité de chaleur dQ. La totalité de la quantité de chaleur dQ_1 devrait donc être utilisée à augmenter la force vive avec laquelle chaque molécule se déplace, et que nous désignons par *force vive du mouvement de progression*. Nous n'avons jusqu'ici considéré que ce cas particulier; mais, pour ne pas avoir à répéter plus tard les mêmes calculs, nous allons, dans ce qui suit, traiter le cas plus général où les molécules ont une autre forme, ou sont composées de plusieurs parties mobiles les unes par rapport aux autres, les atomes. Car on peut, outre le mouvement de progression, en imaginer un autre, le mouvement intramoléculaire, et admettre qu'une dépense de travail soit nécessaire pour vaincre les forces retenant ensemble les atomes; ce sera le travail intramoléculaire. Posons, dans ce cas,

$$dQ_1 = dQ_2 + dQ_3,$$

en désignant par dQ_2 la chaleur qui sert à augmenter la force vive du mouvement de progression, par dQ_3 celle qui est utilisée pour l'aug-

mentation de force vive du mouvement intramoléculaire et pour le travail intramoléculaire. On doit toujours entendre par *force vive du mouvement de progression* d'une molécule, la force vive de l'ensemble de la masse de la molécule supposée concentrée en son centre de gravité.

Nous avons démontré que si le volume d'un gaz (à molécules sphériques lisses) augmente à température constante, ni la force vive du mouvement de progression, ni la loi de répartition des différentes vitesses de progression ne sont changées pour les molécules. Celles-ci sont seulement plus écartées les unes des autres, c'est-à-dire qu'elles parcourent un plus grand espace entre deux chocs.

Quoique nous n'ayons encore rien recherché dans ce cas sur les mouvements intérieurs, nous pouvons cependant admettre comme vraisemblable qu'à température constante la simple diminution de la fréquence des chocs n'altère le mouvement intérieur dans le milieu ni pendant les chocs, ni pendant le trajet d'un choc à l'autre.

La durée d'un choc est toujours considérée ici comme négligeable devant l'intervalle séparant deux chocs successifs. De sorte qu'on peut regarder non seulement la force vive du mouvement de progression, mais aussi celle du mouvement intramoléculaire et l'énergie potentielle intramoléculaire comme étant seulement fonctions de la température. L'accroissement de chacune de ces énergies est donc égal à l'accroissement de température $d\mathrm{T}$ multiplié par une fonction de la température, et, si nous posons $dQ_3 = \beta\, dQ_2$, β n'est aussi fonction que de la température. Nous pourrons quand nous le voudrons revenir au cas étudié où les molécules sont absolument lisses et sphériques en posant $\beta = 0$.

Le nombre de molécules par unité de volume est dans notre gaz $n\Omega$, et, puisque la force vive moyenne du mouvement de progression d'une molécule est $\frac{m\overline{c^2}}{2}$, la force vive totale du mouvement de progression de toutes les molécules est

$$\frac{n\Omega m}{2}\overline{c^2},$$

ou, si l'on désigne par k la masse totale du gaz,

$$\frac{k}{2}\overline{c^2},$$

où évidemment

$$k = \rho\Omega = nm\Omega.$$

Puisque, d'ailleurs, la masse totale k du gaz n'est pas modifiée par la communication d'une quantité de chaleur, l'augmentation de la force vive du mouvement de progression des molécules est

$$\frac{k}{2}\,d\overline{c^2}.$$

Si nous mesurons la chaleur en unités de travail, ceci est égal à dQ_2. D'ailleurs, d'après l'égalité (51^a),

$$d\overline{c^2} = \frac{3R}{\mu}\,dT,$$

d'où

$$dQ_2 = \frac{3kR}{2\mu}\,dT,$$

$$dQ_1 = dQ_2 + dQ_3 = \frac{3(1+\beta)kR}{2\mu}\,dT.$$

Le travail extérieur d'un gaz est, comme on le sait, égal à $p\,d\Omega$; cette quantité mesure donc également, évaluée en unités de travail, la chaleur employée à produire ce travail extérieur. D'ailleurs l'échauffement ne fait pas varier la masse totale du gaz $k = \rho\Omega$, donc

$$d\Omega = kd\left(\frac{1}{\rho}\right),$$

et de plus, d'après l'égalité (52),

$$\frac{1}{\rho} = \frac{R}{\mu}\frac{T}{p}.$$

d'où

$$dQ_4 = \frac{Rkp}{\mu}\,d\left(\frac{T}{p}\right) = \frac{Rk}{\mu}\,\rho T\,d\left(\frac{1}{\rho}\right).$$

En substituant toutes ces valeurs, on obtient pour toute la chaleur fournie au gaz la valeur

$$(53)\qquad \left\{\begin{aligned} dQ = dQ_1 + dQ_4 &= \frac{Rk}{\mu}\left[\frac{3(1+\beta)}{2}\,dT + p\,d\left(\frac{T}{p}\right)\right] \\ &= \frac{Rk}{\mu}\left[\frac{3(1+\beta)}{2}\,dT + \rho T\,d\left(\frac{1}{\rho}\right)\right].\end{aligned}\right.$$

Si le volume est constant, alors

$$\frac{d\Omega}{k} = d\left(\frac{1}{\rho}\right) = 0,$$

et la chaleur fournie est

$$dQ_v = \frac{3Rk}{2\mu}(1+\beta)\,dT.$$

Si c'est la pression qui est constante, alors

$$d\left(\frac{T}{p}\right) = \frac{dT}{p},$$

et la chaleur fournie est

$$dQ_p = \frac{Rk}{2\mu}[3(1+\beta)+2]dT.$$

Si l'on divise dQ par la masse totale k, on obtient la quantité de chaleur fournie à l'unité de masse. En divisant encore par dT, on obtient la quantité de chaleur nécessaire pour une élévation de température égale à l'unité, c'est-à-dire ce qu'on appelle la *chaleur spécifique*. La chaleur spécifique de l'unité de masse d'un gaz à volume constant est donc

$$\gamma_v = \frac{dQ_v}{k.dT} = \frac{3R}{2\mu}(1+\beta). \tag{54}$$

Quant à la chaleur spécifique de l'unité de masse à pression constante, c'est

$$\gamma_p = \frac{R}{2\mu}[3(1+\beta)+2]. \tag{55}$$

Dans ces deux expressions toutes les grandeurs sont constantes, à l'exception de β. Cette dernière peut être fonction de la température. Puisque d'ailleurs R ne se rapporte qu'au gaz normal et a pour tous les gaz la même valeur, il en est de même du produit $\gamma_p\mu$, ainsi que du produit $\gamma_v\mu$, c'est-à-dire que le produit de la chaleur spécifique par le poids moléculaire est le même pour tous les gaz pour lesquels β a la même valeur (par exemple pour lesquels β est égal à zéro). La différence des chaleurs spécifiques $\gamma_p - \gamma_v$, mesurées en unités mécaniques, est pour chaque gaz égale à sa constante gazeuse. C'est, en effet,

$$\gamma_p - \gamma_v = r = \frac{R}{\mu}. \tag{55a}$$

Le produit de cette différence par le poids moléculaire μ est, pour tous les gaz, égal à la constante R. Le rapport des chaleurs spécifiques est

$$\varkappa = \frac{\gamma_p}{\gamma_v} = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)}. \tag{56}$$

Donc

$$\beta = \frac{2}{3(\varkappa - 1)} - 1. \tag{57}$$

Dans le seul cas étudié jusqu'ici, où les molécules sont des sphères parfaites, $\beta = 0$, donc $\varkappa = \frac{5}{3}$. C'est cette valeur qui a été trouvée en effet par Kundt et Warburg pour la vapeur de mercure, et, plus récemment, par Ramsay pour l'argon et l'hélium; pour les autres gaz étudiés jusqu'ici $\varkappa$ est plus petit, il doit donc y avoir des mouvements intramoléculaires. Nous reviendrons sur ceux-ci au début de la deuxième Partie ([1]).

L'expression générale (53) pour dQ n'est pas une différentielle totale exacte des variables T et ρ qu'elle contient; mais, si l'on divise par T, elle le devient, car β n'est fonction que de T. Si β est constant, on a

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Rk}{\mu}\, l\left[T^{\frac{3}{2}(1+\beta)}\rho^{-1}\right] + \text{const.}$$

Cette grandeur est ce qu'on appelle l'*entropie du gaz*.

Si l'on a plusieurs gaz contenus dans des récipients différents, il est évident que la chaleur totale qu'on leur fournit est égale à la somme des quantités de chaleur fournies aux gaz séparément, et, par conséquent, qu'ils aient des températures égales ou différentes, leur entropie totale est égale à la somme des entropies de chacun d'eux.

Si l'on a plusieurs gaz mélangés dans un récipient de volume Ω, ayant pour masses $k_1, k_2, \ldots$, pour pressions partielles $p_1, p_2, \ldots$ et pour densités partielles $\rho_1, \rho_2, \ldots$, l'énergie moléculaire totale est toujours égale à la somme des énergies moléculaires des parties. Le travail total est $(p_1 + p_2 + \ldots)\,d\Omega$ ([2]), où

$$\Omega = \frac{k_1}{\rho_1} = \frac{k_2}{\rho_2} \cdots,$$

$$p_1 = \frac{R}{\mu_1}\rho_1 T, \qquad p_2 = \frac{R}{\mu_2}\rho_2 T \ldots.$$

Donc, la différentielle de la chaleur fournie au mélange a la valeur

$$dQ = R\sum \frac{k}{\mu}\left[\frac{3(1+\beta)}{2}\,T + \rho T\, d\left(\frac{1}{\rho}\right)\right].$$

De là résulte donc que l'entropie totale de plusieurs gaz, pour cha-

---

([1]) Deuxième Partie, Chap. IV, n^{os} 43, 44 et 45.

([2]) En admettant provisoirement que la notion de pression partielle, avec la même valeur que si le gaz était seul dans le récipient, puisse être conservée pour des gaz à molécules complexes. — M. B.

cun desquels β est constant, est égale à

$$(58) \qquad R\sum \frac{k}{\mu}\, \mathrm{l}\left[T^{\frac{3}{2}(1+\beta)}\rho^{-1}\right] + \text{const.},$$

les gaz pouvant être à volonté les uns dans des récipients différents, les autres mélangés ensemble; dans le dernier cas, ρ est seulement la densité partielle, et tous les gaz doivent naturellement être à la même température. L'expérienee montre que la constante ne change pas par le mélange, pourvu que T reste le même ainsi que les pressions p et les densités ρ.

Puisque nous avons appris à connaître la signification physique de toutes les autres grandeurs, il nous reste maintenant à chercher celle de la grandeur désignée au n° 5 par H, en nous en tenant naturellement encore au cas étudié de molécules parfaitement sphériques, et où, par conséquent, le rapport des chaleurs spécifiques est $\frac{5}{3}$.

Nous obtenons, d'après la formule (28), pour l'unité de volume d'un gaz unique,

$$H = \int f\, \mathrm{l} f\, d\omega;$$

pour un état stationnaire,

$$f = a e^{-hmc^2},$$

donc

$$H = \mathrm{l} a \int f\, d\omega - hm \int c^2 f\, d\omega.$$

Mais d'ailleurs $\int f\, d\omega$ est égal au nombre total n des molécules; de plus (équation 44)

$$\int c^2 f\, d\omega = n\overline{c^2} = \frac{3n}{2hm},$$

d'où

$$H = n\left(\mathrm{l} a - \frac{3}{2}\right).$$

De plus, d'après les égalités (44) et (51^a),

$$\frac{3}{2hm} = \overline{c^2} = \frac{3\,RM}{m}\,T,$$

d'où

$$h = \frac{1}{2\,RMT},$$

et, d'après l'égalité (40),

$$a = n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} = \rho T^{-\frac{3}{2}}\sqrt{\frac{m}{8\pi^3 R^3 M^3}}.$$

Donc, à une constante près,

$$H = n\,l\left(\rho\,T^{-\frac{3}{2}}\right).$$

Nous avons vu que — H représente, à une constante près, le logarithme de la probabilité de l'état correspondant au gaz. Or la probabilité du concours de plusieurs événements est le produit des probabilités séparées de ces événements; donc le logarithme de la première probabilité est la somme des logarithmes des probabilités séparées. Donc le logarithme de la probabilité d'un certain état pour un gaz de volume double est — 2H, pour un volume triple — 3H, pour un volume Ω, — ΩH.

Le logarithme de la probabilité $\mathfrak{w}$ de la disposition des molécules et de l'état de répartition pour celles-ci est, pour plusieurs gaz,

$$l\,\mathfrak{w} = -\sum \Omega H = -\sum \Omega n\,l\left(\rho T^{-\frac{3}{2}}\right),$$

où la somme doit s'étendre à tous les gaz existants. Cette propriété additive du logarithme de la probabilité est déjà exprimée pour un mélange gazeux par la formule (28).

En multipliant par la constante RM égale pour tous les gaz (M étant la masse d'une molécule d'hydrogène), nous obtenons

$$RM\,l\,\mathfrak{w} = -\sum RM\Omega n\,l\left(\rho T^{-\frac{3}{2}}\right) = R\sum \frac{k}{\mu}\,l\left(\rho^{-1} T^{\frac{3}{2}}\right).$$

Dans la nature existe toujours la tendance à passer de l'état le moins vraisemblable à celui qui l'est le plus. Si donc $\mathfrak{w}$ est plus petit pour un état que pour un second, il y aura besoin, pour déterminer le passage du premier état au second, de l'action de corps étrangers, mais cela pourra avoir lieu sans que des modifications persistantes se produisent dans ces corps étrangers. Si, au contraire, $\mathfrak{w}$ est plus petit pour le second état que pour le premier, le changement peut encore se produire, mais à condition que d'autres corps étrangers prennent un état plus probable qu'auparavant. Puisque la grandeur $RM\,l\,\mathfrak{w}$, qui ne diffère de — H que par un facteur constant et une quantité à ajouter, croît et diminue en même temps que $\mathfrak{w}$, nous pouvons dire la même chose d'elle que de $\mathfrak{w}$. La grandeur $RM\,l\,\mathfrak{w}$, dans notre cas actuel, où le rapport des chaleurs spécifiques est égal à $\frac{5}{3}$, n'est d'ailleurs pas autre chose que l'entropie totale de tous les gaz.

C'est ce qu'on voit d'ailleurs en posant $\beta = 0$ dans l'expression (58)

qui concorde avec l'expérience. Le fait que, dans la nature, l'entropie tend vers un maximum démontre que, pour chaque action réciproque de deux gaz véritables (diffusion, conductibilité de chaleur, etc.), les molécules prises séparément interviennent dans cette action suivant la loi de probabilité, ou au moins que les gaz réels se comportent toujours comme les gaz dénués d'organisation moléculaire que nous avons imaginés.

Le deuxième principe de la Thermodynamique apparaît par conséquent comme un théorème de probabilité. Il est vrai que, pour ne pas devenir difficilement compréhensible par suite d'une trop grande généralité, nous n'avons jusqu'ici démontré cela que dans un cas tout à fait particulier. De même, nous avons seulement indiqué comment on démontrerait que, pour un gaz de volume arbitraire Ω, la grandeur ΩH, ou pour plusieurs gaz la grandeur $\Sigma\Omega H$, ne peut que diminuer par suite des chocs, et qu'elle doit être considérée comme mesurant la probabilité de l'état du gaz. Cette démonstration se fait cependant facilement d'une manière complète et sera donnée *in extenso* à la fin du n° 19. On peut donc encore beaucoup généraliser et étendre nos conclusions finales.

Même si l'on ne veut voir dans la théorie des gaz qu'une représentation mécanique, je crois cependant que cette conception du principe de l'entropie à laquelle elle nous a conduit atteint exactement le fond des choses. En arrivant à définir l'entropie d'un gaz qui ne se trouve pas dans un état stationnaire, nous avons ici généralisé à un certain égard ce principe.

9. — Nombre des chocs.

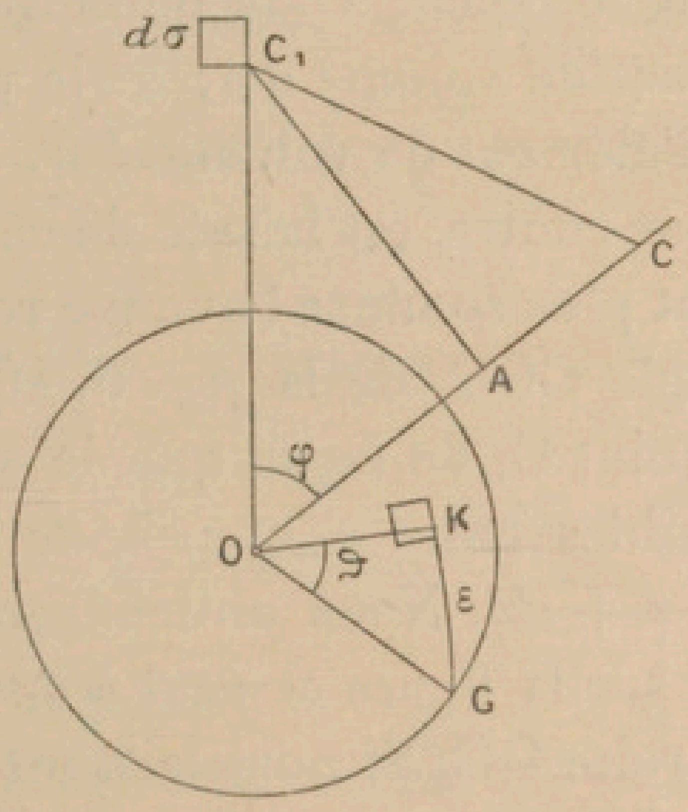
Nous allons de nouveau considérer le mélange de deux gaz que nous avons étudié au n° 3, en conservant ici aux lettres le sens que nous leur avons donné à ce moment.

Tout d'abord, nous obtiendrons encore par la formule (18) le nombre des chocs qui se produisent entre une molécule m (c'est-à-dire une molécule du premier gaz, de masse m), et une molécule m_1 (une molécule du second, de masse m_1) dans l'unité de volume pendant le temps dt, en satisfaisant aux trois conditions (10), (13) et (15).

Nous considérons exclusivement pour le moment l'état d'équilibre de température pour lequel nous avons trouvé au n° 7 les égalités (41) et (42).

Nous allons d'abord chercher le nombre total des chocs se produisant entre une molécule m et une molécule m_1, dans l'unité de volume, pendant le temps dt, sans faire aucune restriction. Nous obtenons ce nombre en supprimant successivement, l'une après l'autre, chacune des trois conditions restrictives pour lesquelles le nombre des chocs a été trouvé jusqu'ici, c'est-à-dire en intégrant relativement aux différentielles correspondantes. Pour trouver les limites d'intégration, représentons, en grandeur et en direction, dans la *fig.* 6, par les segments OC et OC_1, les vitesses c et c_1 des deux molécules avant le choc.

Fig. 6.



Soit OG un segment parallèle à la vitesse relative C_1C de la molécule m par rapport à la molécule m_1 avant le choc, le point G se trouvant sur la sphère de centre O et de rayon 1 (sphère E). Soit enfin OK un segment parallèle à la ligne allant du centre de la molécule m à celui de la molécule m_1, K étant sur la sphère E. KOG est donc l'angle que nous avons désigné par $\mathfrak{I}$.

Faisons varier la position de la ligne OK de façon que l'angle $\mathfrak{I}$ augmente de $d\mathfrak{I}$, et que l'angle ε des deux plans KOG et COC_1 augmente de $d\varepsilon$. Le cercle représenté dans la *fig.* 6 sera la section de la sphère E par ce dernier plan, que nous pouvons choisir comme plan de la figure si nous choisissons convenablement les axes de coordonnées que nous avons laissés jusqu'ici entièrement arbitraires. Lorsque $\mathfrak{I}$ et ε prennent toutes les valeurs possibles entre $\mathfrak{I}$ et $\mathfrak{I} + d\mathfrak{I}$ ainsi qu'entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, le point K décrit sur la sphère E un élément de surface $\sin\mathfrak{I}.d\mathfrak{I}.d\varepsilon$, que nous pouvons choisir comme l'élément $d\lambda$, comme nous l'avons déjà fait page 29, et la formule (18) nous donne alors

$$d\nu = f\, d\omega\, F_1\, d\omega_1\, g\sigma^2 \cos\mathfrak{I} \sin\mathfrak{I}\, d\mathfrak{I}\, d\varepsilon\, dt.$$

Laissons provisoirement fixes les deux éléments de volume $d\omega$ et $d\omega_1$, à l'intérieur desquels se trouvent les points C et C_1, et intégrons l'expression $d\nu$ relativement à ϑ et ε pour toutes les valeurs possibles, c'est-à-dire, selon la condition stipulée page 19, à laquelle doit satisfaire l'angle ϑ, pour ϑ de o à $\frac{\pi}{2}$, pour ε de o à 2π. Désignons par $d\nu_1$ le résultat de l'intégration; nous obtenons

$$d\nu_1 = f\,d\omega\,F_1\,d\omega_1\,g\,\sigma^2\pi\,dt\ [1]. \tag{59}$$

Ceci représente le nombre total des chocs qui se produisent entre une molécule m et une molécule m_1 par unité de volume pendant le temps dt, lorsque avant le choc : 1° le point de vitesse de la molécule m est dans l'élément de volume $d\omega$; 2° le point de vitesse de la molécule m_1 est dans l'élément de volume $d\omega_1$.

La condition (15), par contre, est laissée de côté, la direction de la ligne des centres n'étant plus soumise à aucune restriction. Désignons maintenant par φ l'angle COC_1 de la *fig.* 6, et, laissant le point C fixe, faisons varier le point C_1 de façon que le segment OC_1 prenne toutes les valeurs possibles entre c_1 et $c_1 + dc_1$, et l'angle φ toutes les valeurs entre φ et $\varphi + d\varphi$. Nous obtiendrons ainsi l'élément de surface désigné par $d\sigma$ sur la figure et égal à $c_1\,dc_1\,d\varphi$, à la distance $C_1A = c_1 \sin\varphi$ de la droite OC. Si nous laissons cet élément de surface fixe par rapport à OC et si nous faisons tourner la figure autour de cette droite, il décrit un anneau R de volume $2\pi c_1^2 \sin\varphi\,dc_1\,d\varphi$. Les deux intégrations par rapport à φ et à c_1 peuvent se faire chaque fois de la même façon, pourvu que le point de vitesse C_1 de la molécule m_1 soit à l'intérieur de l'anneau R. Le nombre total $d\nu_2$ des chocs qui se produisent dans l'unité de volume pendant le temps dt entre une molécule m et une molécule m_1, de façon que le point de vitesse de la molécule m soit comme auparavant à l'intérieur de l'élément de volume $d\omega$, celui de la molécule m_1 étant, par contre, à

---

[1] En substituant dans cette formule 1 à $f\,d\omega$, n à $F_1\,d\omega_1$, c à g, 1 à dt, elle donne

$$\nu_r = \pi n \sigma^2 c,$$

qui est le nombre des chocs que subit, par unité de temps, une molécule qui se déplacerait d'une vitesse constante c au milieu de molécules au repos semblablement constituées, dont le nombre par unité de volume serait n. σ est la somme des rayons de la molécule en mouvement et d'une de celles qui sont au repos. Le chemin moyen décrit par la molécule mobile d'un choc au choc suivant serait

$$\lambda_r = \frac{c}{\nu_r} = \frac{1}{\pi n \sigma^2}. \tag{60}$$

l'intérieur de l'anneau R, s'obtiendra en intégrant l'expression $d\nu_1$ par rapport à $d\omega_1$ pour tous les éléments de volume de l'anneau R, c'est-à-dire, puisqu'on a

$$d\omega_1 = 2\pi c_1^2 \sin\varphi \, dc_1 \, d\varphi,$$

que le nombre total de ces chocs est

$$(61) \qquad d\nu_2 = 2\pi^2 f \, d\omega \, F_1 c_1^2 g \sigma^2 \sin\varphi \, dc_1 \, d\varphi \, dt.$$

Pour nous débarrasser maintenant de toute condition relative à la grandeur et à la direction de la vitesse c_1, intégrons par rapport à φ et à c_1 pour toutes les valeurs possibles en ne laissant constant que c; les limites seront, pour φ, o et π, pour c_1, o et l'infini. Nous obtenons

$$(62) \qquad d\nu_3 = 2\pi^2\sigma^2 \, dt \, f \, d\omega \int_0^\infty \int_0^\pi F_1 c_1^2 g \sin\varphi \, dc_1 \, d\varphi.$$

Puisque

$$g^2 = c^2 + c_1^2 - 2cc_1\cos\varphi, \qquad \sin\varphi \, d\varphi = \frac{g\,dg}{cc_1}$$

et

$$\int_0^\pi g \sin\varphi \, d\varphi = \frac{g_\pi^3 - g_0^3}{3cc_1}.$$

La vitesse relative g_π pour $\varphi = \pi$ est $c + c_1$. La vitesse relative g_0 pour $\varphi = 0$ est $c - c_1$, pour $c_1 < c$, et $c_1 - c$ pour $c_1 > c$. On a donc

$$\int_0^\pi g \sin\varphi \, d\varphi = \frac{2(c_1^2 + 3c^2)}{3c} \quad \text{pour} \quad c_1 < c$$

et

$$= \frac{2(c^2 + 3c_1^2)}{3c_1} \quad \text{pour} \quad c_1 > c.$$

On doit donc, dans la formule (62), diviser l'intégration en deux parties et écrire

$$(63) \quad d\nu_3 = \frac{4}{3}\pi^2\sigma^2 f \, d\omega \, dt \left(\int_0^c F_1 c_1^2 \frac{c_1^2 + 3c^2}{c} dc_1 + \int_c^\infty F_1 c_1^2 \frac{c^2 + 3c_1^2}{c_1} dc_1 \right)^{(1)}.$$

La grandeur $d\nu_3$ ainsi obtenue représente le nombre total des chocs que subissent pendant le temps dt, dans l'unité de volume, les molécules m, dont le point de vitesse se trouve dans l'élément de volume

(1) Si l'on substitue dans la formule (61) n_1 au lieu de $4\pi F_1 c_1^2 dc_1$, 1 au lieu de dt et de $f\,d\omega$, et si l'on fait l'intégration par rapport à φ de o à π, comme dans le texte, on trouve ainsi le nombre ν' des chocs que subit une molécule m contre les molécules m_1 par unité de temps quand elle se déplace avec une vitesse constante c. On suppose ici qu'il y a dans l'unité de volume n_1 molécules m_1 qui ont toutes même

$d\omega$ et dont le nombre est $f\,d\omega$, sans qu'on spécifie d'autre condition. En divisant ce nombre $d\nu_3$ par $f\,d\omega$, et en désignant le quotient par $\nu_c\,dt$, nous obtiendrons la probabilité pour qu'une molécule m, dont la vitesse est c, rencontre une molécule m_1 pendant le temps dt, c'est-à-dire que ce quotient

$$\nu_c\,dt = \frac{d\nu_3}{f\,d\omega} \tag{64}$$

indique quelle fraction d'un très grand nombre A de molécules m, qui se déplacent toutes dans le mélange gazeux avec la même vitesse c, rencontre une molécule m_1 pendant le temps dt.

Nous pouvons aussi dire que nous imaginons une molécule m qui se déplacerait dans le mélange gazeux en gardant continuellement la même vitesse c. Après chaque choc, sa vitesse devra reprendre cette valeur sous l'influence d'une cause étrangère, et la répartition des vitesses ne devra changer pour aucune molécule. Dans ces conditions,

---

vitesse c_1, mais en se dirigeant uniformément dans toutes les directions possibles de l'espace. Le calcul des intégrales donne

$$\begin{cases} \nu' = \dfrac{\pi\sigma^2 n_1}{3c}(c_1^2 + 3c^2) & \text{pour } c_1 < c, \\ \nu' = \dfrac{\pi\sigma^2 n_1}{3c_1}(c^2 + 3c_1^2) & \text{pour } c_1 > c. \end{cases} \tag{65}$$

Si l'on suppose de plus les molécules m_1 et les molécules m semblablement constituées, s'il y en a n dans l'unité de volume, si enfin $c = c_1$ et si s est le diamètre égal pour toutes les molécules, on obtient ainsi le nombre des chocs qu'une molécule subit par unité de temps contre des molécules semblables ayant même vitesse dans toutes les directions possibles ; il a pour valeur

$$\nu'' = \frac{4}{3}\pi n s^2 c, \tag{66}$$

et le chemin moyen (d'un choc au suivant) sera

$$\lambda_{\text{Claus}} = \frac{c}{\nu''} = \frac{3}{4\pi n s^2} = \frac{3}{4}\lambda_r. \tag{67}$$

Ceci est la valeur calculée par Clausius pour le chemin moyen ; elle diffère un peu numériquement de celle du texte (formule 77), calculée par Maxwell.

Si l'on a dans l'unité de volume n molécules de diamètre s et n_1 de diamètre $s_1 = 2\sigma - s$, si les n premières se déplacent toutes avec la même vitesse c, les n_1 autres avec une autre vitesse commune c_1, dans toutes les directions possibles, une des n premières molécules subit par seconde $\nu' + \nu''$ chocs et son parcours moyen est

$$\begin{cases} \lambda' = \dfrac{c}{\nu' + \nu''} = \dfrac{3c^2}{4\pi n s^2 c^2 + \pi\sigma^2 n_1 (c_1^2 + 3c^2)} & \text{pour } c_1 < c, \\ = \dfrac{3cc_1}{4\pi n s^2 c c_1 + \pi\sigma^2 n_1 (c^2 + 3c_1^2)} & \text{pour } c_1 > c. \end{cases} \tag{68}$$

$\nu_c\,dt$ serait la probabilité pour que cette molécule rencontrât une molécule m_1 pendant le temps dt, et ν_c indiquerait la fréquence moyenne de ces chocs par unité de temps. Les deux égalités (63) et (64) donnent, si l'on subtitue à F_1 sa valeur tirée de l'équation (42),

$$(69)\quad \begin{cases} \nu_c = \frac{4}{3} n_1 \sigma^2 \sqrt{\pi h^3 m_1^3} \left(\int_0^c c_1^2\, e^{-hm_1 c_1^2} \frac{c_1^2 + 3c^2}{c}\, dc_1 + \int_c^\infty c_1^2\, e^{-hm c_1^2} \frac{c^2 + 3c_1^2}{c_1}\, dc_1 \right) \\ \quad = \frac{4}{3} n_1 \sigma^2 \sqrt{\pi h^3 m_1^3} \left[\left(2hm_1 c^2 + \frac{3}{2} \right) \frac{1}{h^2 m_1^2} e^{-hm_1 c^2} + \int_0^c c_1^2\, e^{-hm_1 c_1^2} \frac{c_1^2 + 3c^2}{c}\, dc_1 \right], \end{cases}$$

et comme

$$\int c_1^{2n} e^{-\lambda c_1^2}\, dc_1 = -\frac{1}{2\lambda} c_1^{2n-1} e^{-\lambda c_1^2} + \frac{2n-1}{2\lambda} \int c_1^{2n-2} e^{-\lambda c_1^2}\, dc_1,$$

$$(70)\qquad \nu_c = n_1 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi}{hm_1}} \left(e^{-hm_1 c^2} + \frac{2hm_1 c^2 + 1}{c\sqrt{hm_1}} \int_0^{c\sqrt{hm_1}} e^{-x^2}\, dx \right).$$

Si nous substituons dans cette expression aux grandeurs relatives aux molécules de la seconde espèce, celles qui sont relatives aux molécules de la première, c'est-à-dire à n_1, m_1 et σ, les grandeurs n, m et s, la grandeur ν_c devient

$$(71)\qquad \mathfrak{n}_c = ns^2 \sqrt{\frac{\pi}{hm}} \left(e^{-hmc^2} + \frac{2hmc^2 + 1}{c\sqrt{hm}} \int_0^{c\sqrt{hm}} e^{-x^2}\, dx \right).$$

Le nombre $\mathfrak{n}_c$ nous indique combien de fois en moyenne la molécule m considérée, dont la vitesse c est constante dans le mélange gazeux, rencontre par unité de temps une autre molécule m.

La grandeur dn_c donnée par l'équation (43) indique le nombre moyen de celles des n molécules m situées dans l'unité de volume, dont la vitesse est comprise entre c et $c + dc$; donc $\frac{dn_c}{n}$ est la probabilité pour qu'une des molécules m ait sa vitesse comprise entre ces limites, et, si l'on suit une molécule m pendant un temps assez long T, la fraction de ce temps T pendant laquelle la vitesse de la molécule sera comprise entre c et $c + dc$ sera égale à $T\frac{dn_c}{n}$. Pendant ce temps $T\frac{dn_c}{n}$ la molécule m, d'après ce qu'on a trouvé, heurte $\nu_c T \frac{dn_c}{n}$ fois une molécule m_1, et $\mathfrak{n}_c T \frac{dn_c}{n}$ fois une autre molécule m. Donc cette molécule m, pendant le cours du temps T, heurtera dans son parcours en tout $\frac{T}{n}\int \nu_c\, dn_c$ fois une molécule m_1 et $\frac{T}{n}\int \mathfrak{n}_c\, dn_c$

fois une autre molécule m. Donc, dans l'unité de temps, chaque molécule m subira en moyenne $\nu = \frac{1}{n}\int \nu_c\, dn_c$ chocs contre une molécule m_1 et $\mathfrak{n} = \frac{1}{n}\int \mathfrak{n}_c\, dn_c$ chocs contre une autre molécule m, soit en tout $(\nu + \mathfrak{n})$ chocs.

L'intégration de la formule (69) donne

$$\nu = \frac{16}{3} n_1 s^2 h^3 \sqrt{m^3 m_1^3}(J_1 + J_2),$$

où

$$J_1 = \int_0^\infty e^{-hmc^2} c^2\, dc \int_c^\infty c_1^2\, e^{-hm_1 c_1^2} \frac{c^2 + 3c_1^2}{c_1}\, dc_1$$

$$= \frac{1}{h^2 m_1^2}\int_0^\infty e^{-h(m+m_1)c^2} c^2\, dc \left(2hm_1 c^2 + \frac{3}{2}\right) = \frac{3(m+3m_1)}{8m_1^2}\sqrt{\frac{\pi}{h^7(m+m_1)^5}},$$

$$J_2 = \int_0^\infty e^{-hmc^2} c^2\, dc \int_0^c c_1^2\, e^{-hm_1 c_1^2} \frac{c_1^2 + 3c^2}{c}\, dc_1.$$

Dans la dernière intégrale, c prend toutes les valeurs de o à l'infini et c_1 toutes celles qui sont plus petites que c. Mais, si l'on change l'ordre d'intégration, c_1 prend toutes les valeurs de o à l'infini, et, pour une valeur de c_1, c prend toutes les valeurs supérieures à c_1, et l'on a

$$J_2 = \int_0^\infty e^{-hm_1 c_1^2} c_1^2\, dc_1 \int_{c_1}^\infty c^2\, e^{-hmc^2} \frac{c_1^2 + 3c^2}{c}\, dc_1.$$

Puisqu'on peut, dans une intégrale définie, désigner comme on veut la variable d'intégration, les lettres c et c_1 peuvent ici être permutées. Mais on obtient ainsi pour J_2 une expression qui ne diffère de la première expression de J_1 que par la permutation des lettres m et m_1. On obtient donc J_2 en permutant m et m_1 dans J_1, ce qui donne

$$J_2 = \frac{3(m_1 + 3m)}{8m^2}\sqrt{\frac{\pi}{h^7(m+m_1)^5}},$$

d'où

$$(72)\quad \begin{cases} \nu = 2\sigma^2 n_1 \sqrt{\dfrac{\pi(m+m_1)}{hmm_1}} = \pi\sigma^2 n_1 \sqrt{\dfrac{m+m_1}{m_1}} \cdot \bar{c} \\ \quad = \pi s^2 n_1 \sqrt{(\bar{c})^2 + (\bar{c}_1)^2} = 2\sqrt{\dfrac{2\pi}{3}}\, \sigma^2 n_1 \sqrt{\overline{c^2} + \overline{c_1^2}}. \end{cases}$$

Si l'on écrit n, m, s pour n_1, m_1, σ, il vient

$$(73)\quad \mathfrak{n} = 2ns^2\sqrt{\frac{2\pi}{mh}} = \pi n s^2 \bar{c}\sqrt{2}.$$

Puisqu'il y a dans l'unité de volume n molécules m et que chacune heurte ν fois par unité de temps une molécule m_1, le nombre des chocs ayant lieu entre une molécule m et une molécule m_1 pendant ce temps est donc

$$(74)\qquad \nu n = 2\sigma^2 n n_1 \sqrt{\pi}\sqrt{\frac{m+m_1}{h m m_1}}.$$

Cherchons aussi le nombre des chocs se produisant dans l'unité de volume et pendant l'unité de temps entre molécules m. Un tel choc se produit entre deux de celles-ci ; leur nombre est donc

$$(75)\qquad \frac{\text{n}\, n}{2} = s^2 n^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}}.$$

On aurait une expression exactement analogue pour les chocs entre molécules m_1.

10. — Parcours moyens.

Supposons encore qu'il y ait n molécules m dans l'unité de volume ; soit c_1 la vitesse de la première, c_2 celle de la seconde, etc. La vitesse moyenne est donc

$$\overline{c_z} = \frac{c_1 + c_2 \ldots}{n};$$

nous l'appellerons la *moyenne numérique* ou *en nombre*. Puisque tout est stationnaire, $\overline{c_z}$ ne varie pas avec le temps. Multiplions par dt la dernière égalité et intégrons pour un temps très long T ; il vient

$$n \mathrm{T}\, \overline{c_z} = \int_0^{\mathrm{T}} c_1\, dt + \int_0^{\mathrm{T}} c_2\, dt \ldots.$$

Puisque, pendant un temps très long, toutes les molécules se comportent de la même façon, toutes les intégrales sont égales, et il en résulte

$$\overline{c_z} = \overline{c_t},$$

où

$$\overline{c_t} = \frac{1}{\mathrm{T}} \int_0^{\mathrm{T}} c\, dt$$

est la moyenne, par rapport au temps, de la vitesse d'une molécule quelconque. La quantité

$$\int_0^{\mathrm{T}} c\, dt = \mathrm{T}\, \overline{c_t}$$

est la somme de tous les chemins parcourus pendant le temps T. Puisque pendant le temps T il se produit $T(\nu + \mathfrak{n})$ chocs avec d'autres molécules, on a, pour le chemin moyen λ parcouru entre deux chocs consécutifs (c'est-à-dire pour la moyenne arithmétique de tous les chemins parcourus entre deux chocs consécutifs),

$$(76) \qquad \lambda = \frac{\bar{c}}{\nu + \mathfrak{n}} = \frac{1}{\pi\left(\sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{m + m_1}{m}} + s^2 n \sqrt{2}\right)}.$$

Nous pouvons ne plus faire de distinction entre la moyenne en temps et la moyenne en nombre, puisque toutes les deux sont égales. Nous obtiendrons naturellement la même valeur pour λ en prenant la moyenne de tous les chemins parcourus entre deux chocs voisins par toutes les molécules m qui se trouvent dans l'unité de volume. C'est, pour un gaz unique,

$$(77) \qquad \lambda = \frac{\bar{c}}{\mathfrak{n}} = \frac{1}{\pi n s^2 \sqrt{2}} = \frac{\lambda_r}{\sqrt{2}}.$$

Cette valeur est $\frac{2\sqrt{3}}{3}$ fois plus grande que celle calculée par Clausius λ_{Claus} [*voir* formules (60) et (67)].

La molécule imaginée plus haut, qui se déplacerait dans le mélange gazeux en ayant toujours la même vitesse c, ferait par unité de temps le chemin c, et, puisque pendant ce temps elle subit $(\nu_c + \mathfrak{n}_c)$ chocs avec d'autres molécules, le chemin moyen entre deux chocs consécutifs serait donc aussi

$$(78) \qquad \lambda_c = \frac{c}{\nu_c + \mathfrak{n}_c} \text{ (1)}.$$

Puisque toute molécule m, qui possède à un moment donné dans le mélange une vitesse c, satisfait à ces conditions, λ sera le chemin que cette molécule fera en moyenne depuis ce moment jusqu'au choc suivant. Si, à un moment donné, nous avons dans le mélange

(1) En substituant les valeurs de ν_c et $\mathfrak{n}_c$, on voit facilement que la grandeur λ_c tend vers la limite λ_r [égalité (60)] quand c croît. En fait, si la molécule considérée prend une vitesse très grande, toutes les autres molécules doivent se comporter à peu près comme si elles étaient au repos. Le chemin moyen ne sera naturellement pas changé, si toutes les vitesses sont augmentées ou diminuées dans la même mesure, toutes choses restant égales d'ailleurs; donc, pour un gaz simple de densité constante, λ ne change pas avec la température, tant qu'on suppose que les molécules sont des corps élastiques infiniment peu déformables.

gazeux beaucoup de molécules m ayant toutes même vitesse c, nous retrouverons la valeur λ_c en prenant la moyenne de tous les chemins parcourus par chacune d'elles depuis ce moment jusqu'au choc suivant. Il en est évidemment de même si nous reculons, pour compter le temps en arrière. A un moment déterminé t, un très grand nombre de molécules m doivent avoir dans le mélange gazeux la vitesse c. Si nous cherchons la grandeur de l'espace qu'elles ont parcouru en moyenne depuis leur dernier choc jusqu'au moment considéré t, nous obtiendrons encore ici une valeur de λ_c.

Il y a ici un paradoxe que Clausius a éclairci, et qui mérite une mention. Considérons encore une molécule m qui se déplace pendant un temps très long dans le gaz avec une vitesse constante c. Soit B le point où elle se trouve à un moment donné t. Cherchons la distance du point B à la place où s'est produit le dernier choc de la molécule avant le temps t, et prenons la moyenne de ces distances pour toutes les positions possibles du point B : ce sera λ_c.

Nous pourrions aussi prendre la distance du point B à l'endroit où la molécule a subi son premier choc après le temps t. La moyenne de ces dernières distances sera encore égale à λ_c. Mais, puisque la somme des distances de B aux points où ont eu lieu les chocs précédents et suivants est égale au chemin parcouru entre ces deux chocs, on pourrait penser que le chemin moyen parcouru entre deux chocs consécutifs serait égal à $2\lambda_c$. Mais cette conclusion n'est pas exacte, car il y a une plus forte probabilité pour que le point B se trouve sur une étendue plus grande que pour qu'il soit sur une étendue plus courte. Donc, si l'on prend la moyenne de tous les chemins parcourus entre deux chocs consécutifs, les chemins les plus courts comptent proportionnellement plus souvent que si l'on opère comme nous venons de le dire, c'est-à-dire en donnant au point B toutes les positions possibles sur la trajectoire totale de la molécule m et en prenant ensuite la moyenne des différentes distances du point B au point où s'est produit le choc le plus voisin avant ou après.

Un exemple simple fera mieux comprendre cela qu'une longue démonstration.

Disposons en rangée des dés jetés l'un après l'autre ; entre deux dés 1 (c'est-à-dire où le point 1 est au-dessus) il y aura en moyenne cinq autres dés. Considérons un certain intervalle J entre deux dés qui se suivent. Entre cet intervalle J et le dé 1 suivant se trouveront en moyenne, non pas $2\frac{1}{2}$, mais naturellement encore 5 autres dés. De même entre J et le dé 1 précédent.

M. Tait a défini le chemin moyen λ d'une façon un peu différente. Nous venons de voir qu'à un moment donné t, il y a dans l'unité de volume dn_c molécules dont la vitesse est comprise entre c et $c + dc$, et que toutes ces molécules parcourent en moyenne le chemin λ_c depuis ce moment jusqu'au premier choc qu'elles subissent. Considérons toutes les n molécules m qui se trouvent à ce moment dans l'unité de volume, et prenons la moyenne de tous les chemins qu'elles parcourent depuis t jusqu'à leur premier choc; nous trouvons ainsi la valeur

$$(79) \qquad \lambda_T = \frac{1}{n}\int \lambda_c \, dn_c = \frac{1}{n}\int \frac{c\, dn_c}{\nu_c + \mathfrak{n}_c};$$

ce qui donne, après la substitution des valeurs (70) et (71) et quelques réductions faciles,

$$(80) \qquad \lambda_T = \frac{1}{\pi n s^2}\int_0^\infty \frac{4x^2 e^{-x^2}\,dx}{\psi(x) + \frac{n_1 \sigma^2}{n s^2}\,\psi\left(x\sqrt{\frac{m_1}{m}}\right)},$$

où

$$(81) \qquad \psi(x) = \frac{1}{x} e^{-x^2} + \left(2 + \frac{1}{x^2}\right)\int_0^x e^{-x^2}\,dx.$$

L'expression (80) se réduit, si l'on a une seule espèce de gaz, à

$$\lambda_T = \frac{1}{\pi n s^2}\int_0^\infty \frac{4x^2 e^{-x^2}\,dx}{\psi(x)}.$$

La valeur de l'intégrale définie, que j'ai calculée, est égale à 0,677464 (¹). Tait a trouvé une valeur concordante pour les trois premières décimales (²). On a donc

$$(82) \qquad \lambda_T = \frac{0,677\,464}{\pi n s^2}.$$

On voit facilement que la grandeur λ_T doit être un peu plus petite que la valeur moyenne calculée pour λ. Car λ était la moyenne de tous les chemins parcourus par toutes les molécules m qui se trouvent dans l'unité de volume pendant l'unité de temps. Pour calculer la moyenne arithmétique, on prend donc dans ce cas pour chaque molécule autant de parcours qu'elle subit de chocs par unité de temps.

(¹) *Wiener Sitzungsber.*, t. XCVI, p. 905; oct. 1887.
(²) *Edinb. Trans.*, t. XXXIII, p. 74; 1886.

Dans la méthode de Tait, au contraire, chaque molécule ne compte que pour un seul parcours. Puisque les molécules les plus rapides subissent plus de chocs et parcourent en moyenne un chemin plus long entre deux chocs que les autres, il en résulte que, dans la première méthode, les chemins les plus longs comptent proportionnellement plus souvent : la moyenne sera donc plus grande que dans la seconde méthode.

Tait fait enfin remarquer que l'on pourrait aussi définir le chemin moyen comme le produit de la moyenne du temps qui s'écoule entre deux chocs par la vitesse moyenne, ce qui donnerait

$$\bar{c}\int\frac{dn_c}{\nu_c+\text{п}_c},$$

d'où, pour un gaz unique,

$$\frac{0,734}{\pi n s^2}.$$

L'intervalle de temps moyen entre deux chocs admet aussi, de la même manière, différentes définitions.

Nous nous arrêtons peut-être bien longtemps à ces idées peu importantes, mais c'est que nous voulons rendre aussi claire que possible la notion fondamentale dont nous nous occupons.

De ce que nous avons obtenu différentes valeurs pour le chemin moyen, il ne s'ensuit pas que notre raisonnement soit en quelque chose inexact. Chaque valeur est exacte au point de vue de la définition correspondante.

Si un raisonnement exact a conduit à une formule finale contenant le chemin moyen, il est facile de voir, par le raisonnement même, quelle est la définition supposée dans ce cas. Ce n'est que si le raisonnement qui a conduit à la formule était inexact qu'il faudrait la considérer comme douteuse.

11. — Équation fondamentale du transport d'une grandeur quelconque par le mouvement moléculaire.

Considérons une colonne verticale cylindrique d'un gaz unique dont les molécules aient la masse m. Traçons un axe des z vertical, et soient $z = z_0$ et $z = z_1$ les plans des deux bases inférieure (fond) et supérieure (couvercle) du cylindre de gaz.

Nous pouvons facilement supposer la distance de ces deux plans

petite par rapport à la section du cylindre, de façon que l'influence des parois qui limitent le cylindre soit négligeable. Soit Q une grandeur quelconque qui peut appartenir à une molécule gazeuse en quantités différentes. Le couvercle du récipient doit avoir la propriété suivante : chaque molécule, quel que soit son état avant le choc, possède en moyenne la quantité G_1 de la grandeur considérée Q quand elle rebondit sur ce couvercle. Et de même chaque molécule rebondissant sur le fond remporte en moyenne la quantité G_0 de cette grandeur.

Par exemple, si les molécules étaient des sphères de diamètre s conductrices de l'électricité, et le couvercle et le fond deux plaques métalliques à des potentiels constants 1 et 0, chaque molécule partirait du fond sans électricité et du couvercle avec une quantité d'électricité $\frac{s}{2}$. Dans ce cas, la grandeur Q serait une quantité d'électricité et l'on aurait un phénomène de conductibilité électrique. Si le fond était au repos et le couvercle animé d'un mouvement dans son propre plan dans la direction de l'axe des abscisses, on aurait un phénomène de frottement intérieur et Q serait la quantité de mouvement estimée suivant l'axe des abscisses. Si le fond et le couvercle étaient à des températures constantes différentes, on aurait un exemple de conductibilité de la chaleur dans un gaz.

Pour fixer les idées, nous supposerons $G_1 > G_0$. Dans une tranche parallèle au plan des xy située à une hauteur z quelconque entre le fond et le couvercle et que nous appellerons tranche z, chaque molécule doit en moyenne avoir la même quantité $G(z)$ de cette grandeur Q.

Considérons dans cette tranche z un élément de surface AB égal à l'unité. Les molécules qui traversent AB de dessus en dessous ont avant leur passage subi leur dernier choc dans une tranche située plus haut.

Disons, pour abréger, qu'elles viennent de cette tranche plus haute. Elles ont donc en moyenne de la grandeur Q une quantité plus grande que $G(z)$. Par contre, les molécules traversant AB de dessous en dessus apportent en moyenne de cette grandeur une quantité plus faible; de telle sorte qu'au total, par unité de temps, la quantité de la grandeur Q apportée par les molécules venant du haut surpasse d'une certaine quantité Γ celle qui est apportée en sens inverse. Cherchons à déterminer cette quantité Γ. Considérons seulement parmi toutes les molécules celles dont la vitesse est comprise entre c et $c + dc$. Il y

en a dn_c par unité de volume. Parmi celles-ci il y en a, d'après la formule (38),

$$dn_{c,\mathfrak{S}} = \frac{dn_c \sin\mathfrak{S}\, d\mathfrak{S}}{2},$$

qui se déplacent de façon que la direction de leur vitesse fasse, avec la direction négative de l'axe des z, un angle compris entre $\mathfrak{S}$ et $\mathfrak{S} + d\mathfrak{S}$. Chacune de ces molécules suit pendant le temps dt un trajet de longueur cdt, faisant avec l'axe des z négatifs l'angle $\mathfrak{S}$.

Il en résulte que le nombre de ces molécules, qui traverseront AB pendant le temps dt, est exactement le même que celui des molécules contenues au commencement du temps dt dans un cylindre oblique dont la base serait AB, et dont la hauteur et, par conséquent, le volume seraient $c \cos\mathfrak{S}\, dt$. Ce dernier nombre est d'ailleurs

$$\frac{dn_c}{2} c \sin\mathfrak{S} \cos\mathfrak{S}\, d\mathfrak{S}\, dt.$$

[*Voir* comment on a établi la formule (3), n° 2.]

Pendant l'unité de temps, si l'état est stationnaire, il y a

$$d\mathfrak{n} = \tfrac{1}{2}\, dn_c\, c \sin\mathfrak{S} \cos\mathfrak{S}\, d\mathfrak{S}$$

molécules traversant l'élément AB de dessus en dessous, pour lesquelles la grandeur de la vitesse est comprise entre c et $c + dc$ et l'angle de sa direction avec l'axe des z négatifs compris entre $\mathfrak{S}$ et $\mathfrak{S} + d\mathfrak{S}$.

Considérons une de ces molécules, qui traverse AB au moment t, et désignons par λ' le chemin qu'elle a parcouru depuis son dernier choc jusqu'à t. Elle vient évidemment d'une tranche de coordonnée $z + \lambda' \cos\mathfrak{S}$, où chaque molécule a, de la grandeur Q, en moyenne la quantité $G(z + \lambda' \cos\mathfrak{S})$. Elle apporte donc dans AB cette quantité que nous pouvons écrire

$$G(z) + \lambda' \cos\mathfrak{S} \frac{\partial G}{\partial z},$$

puisque λ' est petit.

Les $d\mathfrak{n}$ molécules considérées apporteront en traversant AB de haut en bas la quantité

$$d\mathfrak{n}\, G(z) + \frac{\partial G}{\partial z} \cos\mathfrak{S}\, \Sigma\lambda',$$

où $\Sigma\lambda'$ est la somme des chemins parcourus par toutes les $d\mathfrak{n}$ molécules. Nous pouvons écrire que $\Sigma\lambda'$ est égal au produit du nombre $d\mathfrak{n}$ de ces molécules par le chemin moyen de l'une d'elles. Mais ce che-

min moyen, d'après une remarque faite immédiatement à la suite de la formule (78), est égal à la grandeur désignée par λ_c. Donc

$$\Sigma\lambda' = \lambda_c d\mathfrak{N},$$

et la quantité de la grandeur Q apportée par les $d\mathfrak{N}$ molécules, traversant l'unité de surface pendant l'unité de temps, de haut en bas, est

$$d\mathfrak{N}\left[G(z) + \lambda_c \cos\vartheta \frac{\partial G}{\partial z}\right].$$

En remplaçant $d\mathfrak{N}$ par sa valeur et intégrant par rapport à ϑ de o à $\frac{\pi}{2}$, en remarquant que dn_c, λ_c, G et $\frac{\partial G}{\partial z}$ n'en sont pas fonctions, nous obtenons, pour la quantité totale de la grandeur Q apportée par les molécules dont la vitesse est comprise entre c et $c + dc$ traversant l'unité de surface de haut en bas, pendant l'unité de temps, la valeur

$$\frac{c}{4} dn_c G(z) + \frac{c\lambda_c dn_c}{6} \frac{\partial G}{\partial z}. \tag{83}$$

D'une façon tout à fait analogue on aurait, pour les molécules dont la vitesse est comprise entre les mêmes limites et qui traversent l'unité de surface de bas en haut pendant l'unité de temps, la quantité

$$\frac{c}{4} dn_c G(z) - \frac{c\lambda_c dn_c}{6} \frac{\partial G}{\partial z}. \tag{84}$$

Donc, toutes les molécules dont la vitesse est comprise entre c et $c + dc$ apportent de la grandeur Q un excès

$$d\Gamma = \frac{c\lambda_c dn_c}{3} \frac{\partial G}{\partial z} \tag{85}$$

du haut vers le bas. Supposons, pour simplifier, que toutes les molécules aient la même vitesse c, de façon que la vitesse de toutes les molécules considérées soit comprise dans les limites c et $c + dc$. On a alors, pour dn_c, le nombre n des molécules par unité de volume, et, pour λ_c, le chemin moyen de chacune de ces molécules. $d\Gamma$ est ainsi identique à la quantité Γ de la grandeur Q qui est apportée pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface par les molécules allant de haut en bas en excès sur celles qui vont de bas en haut. Nous obtenons ainsi

$$\Gamma = \frac{n}{3} c\lambda \frac{\partial G}{\partial z} = \frac{c}{4\pi s^2} \frac{\partial G}{\partial z}, \tag{86}$$

puisque c'est ici le chemin moyen de Clausius qu'il faut employer.

Si nous laissons de côté la supposition, faite pour simplifier, que toutes les molécules ont la même vitesse, nous obtenons Γ en intégrant, pour toutes les valeurs possibles de c, la valeur trouvée pour $d\Gamma$. L'équation (78) donne, s'il n'y a qu'un gaz,

$$\lambda_c = \frac{c}{\mathfrak{n}_c}.$$

Substituons à $\mathfrak{n}_c$ et $d\mathfrak{n}_c$ leurs valeurs tirées des égalités (71) et (43), il vient, après quelques simplifications,

$$\Gamma = \frac{1}{3\pi s^2}\frac{1}{\sqrt{hm}}\frac{\partial G}{\partial z}\int_0^\infty \frac{4x^3 e^{-x^2}\,dx}{\psi(x)}, \tag{87}$$

où $\psi(x)$ est la fonction de x définie par l'équation (81).

J'ai trouvé, pour l'intégrale définie, par une quadrature mécanique, la valeur 0,838264 [1]. Tait [2], qui l'a calculée postérieurement jusqu'à trois décimales, trouve une valeur concordante.

Des équations (44), (45) et (47) il résulte

$$\frac{1}{\sqrt{hm}} = c_w = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\bar{c} = \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\overline{c^2}}.$$

De même, des équations (67), (77) et (82),

$$\frac{1}{\pi s^2} = \lambda n\sqrt{2} = \frac{n\lambda_{\mathrm{T}}}{0,677464} = \frac{4}{3}n\lambda_{\mathrm{Claus}}.$$

Si nous remplaçons $\frac{1}{\sqrt{hm}}$ et $\frac{1}{\pi s^2}$ par une quelconque de ces valeurs, nous obtenons chaque fois une égalité de la forme

$$\Gamma = knc\lambda\frac{\partial G}{\partial z}, \tag{88}$$

où c est soit la vitesse la plus probable, soit la vitesse moyenne, soit la racine carrée du carré moyen des vitesses, λ le parcours moyen d'après la définition de Maxwell, ou de Tait, ou de Clausius, et k un coefficient numérique différent déterminé chaque fois. Si nous prenons pour c la vitesse moyenne, et pour λ le parcours moyen de Maxwell, il vient

$$k = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\int_0^\infty \frac{4x^3}{\psi(x)}e^{-x^2}\,dx = 0,350271. \tag{89}$$

---

(1) *Wiener Sitzungsberichte*, t. LXXXIV, p. 45; 17 juin 1881.

(2) *Edinb. Trans.*, t. XXXIII, p. 260; 1887.

Ce coefficient ne diffère que très peu du coefficient $\frac{1}{3}$ de la formule (86).

12. — Conductibilité de l'électricité et frottement intérieur des gaz.

Nous allons d'abord, intentionnellement, considérer un exemple où la grandeur Q ne soit pas une propriété purement mécanique des molécules. Supposons que le fond et le couvercle du récipient soient deux plaques conductrices de l'électricité, aux potentiels constants o et 1. Admettons que leur distance soit 1. On négligera comme toujours l'influence des parois latérales. Nous considérons ce cas comme un simple exercice; nous pouvons donc admettre que les molécules supposées sphériques sont bonnes conductrices de l'électricité, que leur charge électrique n'influe pas sur leurs mouvements moléculaires, sans supposer naturellement pour cela que ces conditions soient réalisées dans la nature. G est donc ici la quantité d'électricité accumulée sur une molécule. Elle a pour les molécules réfléchies sur le fond la valeur $G_0 = 0$, et pour celles que réfléchit le couvercle la valeur $G_1 = \frac{s}{2}$. Car, pour ces dernières, le potentiel électrique sur la surface et à l'intérieur doit être égal à 1 ; et ce potentiel est égal à la quantité d'électricité G_1 divisée par le rayon $\frac{s}{2}$. Si l'état reste stationnaire, Γ doit avoir la même valeur pour chaque tranche. Puisque nous avons supposé que les mouvements moléculaires ne sont pas troublés par l'électrisation, les autres grandeurs entrant dans l'égalité (88) ont aussi même valeur pour chaque tranche, et il résulte de cette égalité que $\frac{\partial G}{\partial z}$ est indépendant de z. La distance entre les deux bases étant égale à 1, il en résulte

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \frac{s}{2}.$$

Donc, la quantité d'électricité qui passe pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface de haut en bas est, sur celle qui passe de bas en haut, en excès de

$$\Gamma = \frac{k}{2} nc\lambda s, \tag{90}$$

d'après la formule (88).

Ceci serait le coefficient de conductibilité électrique du gaz, si

l'on démontrait l'existence des conditions admises, ce que nous n'avons pas fait.

Considérons maintenant un autre exemple. Supposons le fond du récipient immobile et le couvercle en mouvement sur lui-même suivant la direction des abscisses avec une vitesse constante. Il en résulte que les molécules gazeuses sont entraînées dans cette direction au voisinage du couvercle, mais retenues dans le voisinage du fond. La composante moyenne de la vitesse d'une molécule dans la direction des abscisses, c'est-à-dire la vitesse apparente du gaz dans cette direction, croîtra avec z. Soit u sa valeur pour la tranche z. G sera maintenant la quantité de mouvement moyenne mu d'une molécule suivant la direction des abscisses; on obtient donc

$$\frac{\partial G}{\partial z} = m\frac{\partial u}{\partial z}, \qquad \Gamma = knc\lambda m\frac{\partial u}{\partial z} = k\rho c\lambda\frac{\partial u}{\partial z}.$$

Désignons par M la masse gazeuse totale comprise entre le fond et la tranche z, par $\mathfrak{r}$ la vitesse de son centre de gravité suivant la direction des abscisses; on a

$$\mathfrak{r} = \frac{\Sigma\, m\xi}{M},$$

où $\Sigma m\xi$ est la somme des quantités de mouvement de toutes les masses élémentaires suivant l'axe des abscisses. Par suite du mouvement moléculaire du gaz la quantité de mouvement apportée de haut en bas par unité de temps à travers l'unité de surface présente un excès Γ sur celle qui est apportée de bas en haut.

Donc, pendant le temps dt la grandeur $\Sigma m\xi$ augmente, par suite du mouvement des molécules, et de ce qu'elles transportent, de

$$\Gamma\omega\, dt,$$

M restant invariable; ω est la surface de la section du cylindre de gaz. Donc $\mathfrak{r}$ augmente pour la même cause de

$$d\mathfrak{r} = \frac{1}{M}\Gamma\omega\, dt.$$

La même augmentation se produirait si une force $M\frac{d\mathfrak{r}}{dt}$ s'exerçait sur le gaz. Si l'état doit rester stationnaire il faut donc qu'une force égale et de sens contraire s'exerce du dehors sur la masse de gaz M. Elle ne peut provenir que du fond, et, d'après l'égalité de l'action et

de la réaction, le gaz exercera inversement une force

$$M \frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \Gamma\omega = k\rho c\lambda\omega \frac{\partial u}{\partial z}$$

sur le fond. Cette force est ce qu'on appelle le *frottement gazeux*. Elle est proportionnelle à la surface ω et à la dérivée de la vitesse tangentielle u suivant la normale z.

Le facteur de proportionnalité s'appelle le *coefficient de frottement*. Il a la valeur

$$(91) \qquad \mathfrak{R} = k\rho c\lambda.$$

Pour l'air à 15°C. et à la pression normale, les expériences de Maxwell ([1]), O.-E. Meyer ([2]) et Kundt et Warburg ([3]) ont donné sensiblement le même nombre

$$\mathfrak{R} = 0{,}000\,19 \text{ C.G.S.} \qquad \left(\text{dimensions } \frac{M}{LT}\right).$$

Puisque l'oxygène et l'azote se conduisent à peu près de même, et que la formule n'est d'ailleurs qu'approchée, nous pouvons aussi considérer ce nombre comme étant le coefficient de frottement de l'azote. Nous avons trouvé, pour ce gaz à 0°C.,

$$\sqrt{\overline{c^2}} = 492^{\text{m}}.$$

Puisque $\bar{c} = 2\sqrt{\frac{2\overline{c^2}}{3\pi}}$ et puisque $\bar{c}$ est proportionnel à la racine de la température absolue, il vient, pour l'azote à 15°,

$$\bar{c} = 467^{\text{m}}.$$

Enfin, si l'on considère, dans la formule (91), c comme représentant la vitesse moyenne, on doit prendre $k = 0{,}350\,271$, et l'on obtient à peu près

$$\lambda = 0^{\text{cm}},000\,01.$$

Quant au nombre des chocs que subit par seconde une molécule dans l'azote à 15°C. à la pression normale, c'est

$$n = \frac{\bar{c}}{\lambda} = 4700 \text{ millions.}$$

([1]) *Phil. Trans.*, t. CLVI, p. 249; 1866. — *Scient. Pap.*, t. II, p. 24.
([2]) *Pogg. Ann.*, t. CXLVIII, p. 226; 1873.
([3]) *Pogg. Ann.*, t. CLV, p. 539; 1875.

Puisque, d'après la formule (77),

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n s^2},$$

les deux grandeurs n et s ne peuvent pas être déterminées séparément. On ne pourra y arriver que si l'on donne une autre relation entre elles.

On peut trouver celle-ci, d'après Loschmidt [1], par le raisonnement suivant, qu'il a justifié par la considération du volume moléculaire de chaque substance : $\frac{\pi s^3}{6}$ est le volume d'une molécule considérée comme une sphère pleine. Si l'on ne veut pas les regarder comme ayant cette forme simple, ce serait le volume d'une sphère ayant pour diamètre la distance moyenne séparant les centres de gravité de deux molécules qui se heurtent. $\frac{n\pi s^3}{6}$ est donc la partie du volume total du gaz (supposé égal à 1) qui est occupée par les molécules si on les regarde comme des sphères de la dimension indiquée, tandis que l'espace restant libre entre elles est $1 - \frac{\pi n s^3}{6}$.

Supposons que le gaz puisse être liquéfié, et que, dans l'état liquide, le volume total soit ε fois plus grand que celui qu'occupent les molécules sphériques; puisque $\frac{\varepsilon\pi n s^3}{6}$ est le volume du liquide formé par le gaz et puisque le volume du gaz était égal à 1, on a

$$\frac{\varepsilon\pi n s^3}{6} = \frac{\mathfrak{V}_f}{\mathfrak{V}_g},$$

$\mathfrak{V}_g$ étant le volume d'une quantité quelconque du gaz, à une pression telle qu'il y ait n molécules par unité de volume, et $\mathfrak{V}_f$ le volume de cette masse de gaz à l'état liquide. En multipliant cette dernière égalité et l'égalité (77), il vient

$$s = \frac{6\sqrt{2}}{\varepsilon}\frac{\mathfrak{V}_f}{\mathfrak{V}_g}\lambda.$$

D'ailleurs le volume d'un liquide ne peut changer beaucoup, ni par la pression, ni par la température, et, de plus, les forces que deux molécules exercent l'une sur l'autre au moment du choc sont vraisemblablement plus grandes que celles que nous pouvons faire agir dans nos laboratoires sur les liquides [2]. Nous pouvons donc admettre

---

[1] *Wiener Sitzungsber.*, t. LII, p. 395; 1865.

[2] *Wiener Sitzungsber.*, t. LXVI, p. 218; juillet 1872.

que le volume d'un liquide n'est pas plus de dix fois plus grand, et surtout n'est pas plus petit que ce qu'il serait si deux molécules voisines se trouvaient à la distance minima qui les sépare en moyenne dans le gaz au moment d'un choc; c'est-à-dire que ε est compris entre 1 et 10. La densité de l'azote liquide n'est pas très différente de celle de l'eau, d'après ce qu'a trouvé Wroblewsky. Il résulte aussi du volume atomique que la différence des deux densités n'est pas assez grande pour qu'elle entre en considération dans ce raisonnement approché. En les supposant égales, nous trouvons, pour l'azote à 15° et à la pression normale,

$$\frac{\mathfrak{V}_g}{\mathfrak{V}_f} = 813,$$

et nous obtenons, en posant $\varepsilon = 1$,

$$s = 0^{\text{cm}},000\,000\,1 = \frac{1^{\text{mm}}}{1 \text{ million}} \qquad (1^{\mu\mu}).$$

Nous pouvons donc admettre comme vraisemblable que la distance moyenne des centres de gravité de deux molécules voisines dans l'azote liquide est comprise entre cette valeur et son dixième; de même pour la plus petite distance séparant en moyenne deux molécules d'azote gazeux qui se heurtent.

Quant au nombre $n = \frac{1}{\sqrt{2}\pi s^2 \lambda}$ des molécules comprises dans 1^{cc} d'azote à 15° C. et à la pression normale, il est compris en tout cas entre 2,5 et 250 trillions.

La substitution de cette valeur dans l'expression (90) donne

$$\Gamma = \frac{23 \cdot 10^9}{\text{sec}}.$$

Ceci mesurerait la conductibilité électrostatique. La résistance spécifique en mesures électromagnétiques serait

$$\frac{9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2}{\Gamma \text{ sec}^2} = \frac{4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2}{\text{sec}}.$$

Un cube d'azote de 1^{cm} de côté aurait pour résistance

$$\frac{4 \cdot 10^{10} \text{ cm}}{\text{sec}} = 40 \text{ ohms},$$

tandis que celle d'un cube semblable de mercure ne serait que

$$\frac{1}{106\,00} \text{ d'ohm}.$$

Comme l'azote en tout cas est encore bien plus mauvais conducteur de l'électricité que cela par rapport au mercure, il en résulte l'impossibilité d'admettre l'hypothèse que les molécules soient des sphères conductrices.

Lothar Meyer (¹), Stoney (²), Lord Kelvin (³), Maxwell (⁴) et Van der Waals (⁵), et bien d'autres aussi depuis, ont déterminé plus tard l'ordre de grandeur du diamètre d'une molécule. Des méthodes tout à fait différentes donnent toutes des nombres concordant approximativement avec celui que nous venons d'indiquer.

Pour trouver comment le coefficient de frottement dépend de la nature et de l'état du gaz considéré, remplaçons encore ρ par nm et λ par sa valeur tirée de l'égalité (77). Il vient

$$\mathfrak{R} = \frac{km\bar{c}}{\sqrt{2}\,\pi s^2},$$

et, en vertu des égalités (46) et (51^a),

$$\mathfrak{R} = \frac{2k}{s^2}\sqrt{\frac{\mathrm{RMT}\,m}{\pi^3}}.$$

Le coefficient de frottement est donc indépendant de la densité du gaz et proportionnel à la racine carrée de la température absolue.

Kundt et Warburg ont confirmé par l'expérience cette indépendance du coefficient vis-à-vis de la densité, ce qui n'est naturellement exact qu'autant qu'est remplie la condition posée au début du raisonnement, c'est-à-dire qu'autant que le chemin moyen des molécules est petit par rapport à la distance des deux bases du cylindre gazeux. Quant à l'influence de la température, les expériences de Maxwell indiquent que le coefficient de frottement doit être proportionnel à la première puissance de la température (*loc. cit.*), ce qui ne s'est trouvé vérifié que pour les gaz facilement compressibles, particulièrement CO^2. Pour les gaz le plus difficilement compressibles, quelques observateurs plus récents ont trouvé un coefficient de température voisin de celui de la formule, mais la plupart des recherches ont donné un résultat intermédiaire entre celui que nous a fourni le

---

(¹) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. V, Supp., p. 129; 1867.
(²) *Phil. Mag.*, 4ᵉ sér., t. XXXIV, p. 132; 1868.
(³) *Nature*, 31 mars 1870. — *Sill. J.*, V, 50, p. 38 et 258.
(⁴) *Phil. Mag.*, 4ᵉ sér., t. XLVI, p. 463; 1873. — *Sc. Pap.*, t. II, p. 372.
(⁵) *Continuité des états gazeux et liquides*, Ch. X.

raisonnement et celui de Maxwell, la moyenne des deux environ (¹). Il faut tout d'abord remarquer qu'on ne peut expliquer par une inexactitude dans notre raisonnement que le coefficient de frottement augmente avec la température plus rapidement qu'en raison de la racine carrée de la température absolue, car on conçoit ce qui suit : si nous faisons augmenter la température seule, la densité restant la même, nous ne changeons absolument rien à notre hypothèse sur le mouvement moléculaire moyen de nos molécules élastiques et infiniment peu déformables, si ce n'est que leur vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de la température absolue. Il en résulte donc que le temps est, pour ainsi dire, diminué dans cette proportion et, par conséquent aussi, que la quantité de mouvement transportée par unité de temps augmente dans la même mesure. Par contre, d'après Stefan (²), s pourrait décroître quand la température augmente. Cela aurait la signification suivante : les molécules ne seraient pas absolument rigides, mais s'aplatiraient un peu par les chocs, ce qui pourrait diminuer leur diamètre, et cela d'autant plus que la température du gaz serait plus haute.

Maxwell, lui, a supposé que les molécules sont des centres de forces qui, à une grande distance, n'exercent pas d'action sensible l'un sur l'autre. Par contre, lorsqu'ils se rapprochent, ils se repoussent avec une force augmentant très rapidement quand la distance diminue, et qui est, par conséquent, une fonction de la distance à choisir convenablement. Quant à l'influence de la température sur le coefficient de frottement, il suppose pour l'expliquer que la fonction en question est égale à l'inverse de la cinquième puissance de la distance. J'ai remarqué déjà qu'on obtiendrait toutes les propriétés connues des gaz en remplaçant cette force répulsive par une force attractive dépendant d'une façon convenable de la distance seulement, ce qui permet d'expliquer aussi la dissociation et l'expérience connue de Joule-Thomson.

Dans l'ignorance où nous sommes de la nature des molécules, il est naturel de considérer ces explications comme de simples analogies mécaniques, que l'on peut regarder comme vraisemblables tant que l'expérience ne les a pas contredites. Il est en tout cas vraisemblable que le diamètre d'une molécule n'est pas une grandeur définie d'une

---

(¹) O.-E. Meyer, *Theorie der Gase*, p. 157 et suiv.; Breslau, Maruschke et Berendt, 1877.

(²) *Wiener Sitzungsb.*, t. LXV, 2ᵉ part., p. 339; 1872.

manière fixe. Mais, malgré cela, dans un liquide les molécules voisines doivent être constamment à une distance telle qu'elles agissent déjà assez l'une sur l'autre pour que l'action réciproque de plus de deux molécules ne soit plus un cas exceptionnel : par conséquent, à une distance de l'ordre de grandeur de celle qui sépare les molécules dans un gaz, quand elles produisent l'une sur l'autre des déviations de la ligne droite.

Les grandeurs désignées précédemment par s et σ représentent, avec cette manière de voir, les ordres de grandeur de ces distances. Pour que notre raisonnement garde sa valeur, nous commencerons par revenir à notre supposition primitive que les molécules sont des sphères élastiques à peu près indéformables. Il résulte alors de la dernière formule que, pour les différents gaz, le coefficient de frottement est, à une même température, directement proportionnel à la racine carrée de la masse d'une molécule et inversement proportionnel au carré de son diamètre.

13. — Conductibilité de la chaleur et diffusion des gaz.

Pour calculer au moyen de la formule (88) la conductibilité de la chaleur, nous devons supposer que les deux plans que nous avons appelés le *fond* et le *couvercle* sont à deux températures constantes différentes. G est ici la quantité de chaleur contenue en moyenne dans une molécule. La force vive moyenne du mouvement de progression d'une molécule est

$$\frac{m}{2}\overline{c^2}.$$

Désignons l'énergie totale moyenne du mouvement intérieur d'une molécule par

$$\beta\frac{m}{2}\overline{c^2};$$

l'énergie totale du mouvement moléculaire d'une molécule sera donc en moyenne

$$\frac{1+\beta}{2}m\overline{c^2},$$

ou, d'après l'égalité (57),

$$\frac{1}{3(\varkappa-1)}m\overline{c^2}.$$

Puisque, d'après notre hypothèse, la chaleur n'est pas autre chose que l'énergie totale du mouvement moléculaire, ceci représente la quantité de chaleur G accompagnant une molécule, mesurée en unités mécaniques. Supposons le rapport $\varkappa$ des chaleurs spécifiques constant, ce qui est vraisemblablement à peu près exact, au moins pour les gaz le plus difficilement liquéfiables; on a alors

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \frac{1}{3(\varkappa - 1)} m \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial z}.$$

De plus, d'après l'égalité (51^a),

$$\overline{c^2} = \frac{3RT}{\mu},$$

où, comme précédemment, $\mu = \frac{m}{M}$ représente le poids moléculaire du gaz. Nous obtenons donc

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \frac{Rm}{(\varkappa - 1)\mu} \frac{\partial T}{\partial z},$$

d'où, d'après la formule (88),

$$\Gamma = \frac{kR\rho\bar{c}\lambda}{(\varkappa - 1)\mu} \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Le coefficient de $\frac{\partial T}{\partial z}$ est ce qu'on appelle la *conductibilité calorifique* $\mathfrak{L}$ *du gaz*. On a donc

$$\mathfrak{L} = \frac{R\mathfrak{R}}{(\varkappa - 1)\mu} = \frac{2k}{(\varkappa - 1)s^2}\sqrt{\frac{R^3M^3T}{\pi^3 m}}. \tag{92}$$

Donc, tant que $\varkappa$ est constant, la conductibilité calorifique dépend, de la même manière que le coefficient de frottement, de la densité et de la température. En particulier, puisque $\varkappa$ pour les gaz difficiles à liquéfier ne dépend en tout cas que très peu de la densité à une température donnée, la conductibilité calorifique est aussi indépendante de la densité, ce qui s'accorde avec les expériences de Stefan et de Kundt et Warburg. Les expériences tendant à rechercher la variation de la conductibilité avec la température n'ont encore donné aucun résultat certain.

Pour différents gaz ayant sensiblement même valeur pour $\varkappa$, le coefficient de conductibilité est, à une même température, proportionnel au quotient du coefficient de frottement par le poids molécu-

laire, ou, comme le montre la dernière expression de l'égalité (92), inversement proportionnel au carré du diamètre et à la racine carrée du poids moléculaire. Il est donc notablement plus grand pour des molécules petites et légères que pour des grosses. Ceci est vérifié par l'expérience.

Désignons par γ_p et γ_v les chaleurs spécifiques du gaz rapportées à l'unité de masse, à pression et à volume constants, la chaleur étant mesurée en unités mécaniques; nous obtenons (formule 55^a)

$$\frac{R}{\mu} = \gamma_p - \gamma_v = \gamma_v(\varkappa - 1) = \frac{\gamma_p}{\varkappa}(\varkappa - 1),$$

donc

$$\mathfrak{L} = \gamma_v \mathfrak{R} = \frac{1}{\varkappa}\gamma_p \mathfrak{R}. \tag{93}$$

Dans cette dernière formule l'unité de chaleur est arbitraire. Si l'on pose, pour l'air à 0° C. et à la pression normale,

$$\varkappa = 1,4, \quad \gamma_p = 0,2376 \text{ petites calories},$$

et pour $\mathfrak{R}$ la valeur déjà donnée, il vient

$$\mathfrak{L} = 0,000\,032 \text{ petites calories}$$

par centimètre carré et pour 1° de chute de température sur 1^{cm}.

Avec les unités de mesure précédemment exprimées, la conductibilité calorifique trouvée par les différents observateurs varie entre 0,000 048 et 0,000 058 [1]. Si l'on considère que notre raisonnement n'est qu'approché, on voit que cette concordance est satisfaisante.

Pour calculer la diffusion de deux gaz, nous allons considérer de nouveau le cylindre gazeux du n° 11, mais en supposant que nous ayons un mélange de deux gaz différents.

Soient m la masse, s le diamètre d'une molécule du premier gaz, m_1 et s_1 la masse et le diamètre d'une molécule du second. Soient n le nombre de molécules du premier gaz par unité de volume dans une tranche z, n_1 le nombre de celles du second, n et n_1 étant fonctions de z. Le nombre dn_c des molécules de la première sorte comprises dans l'unité de volume, et dont la vitesse est comprise entre c

(1) O.-E. Meyer, *Theorie der Gase*, p. 194. M. Kutta a déduit des expériences de Winkelmann, par une formule d'approximation corrigée, la valeur 0,000 058 (Munich, *Thèse*, 1894. *Wied. Ann.*, t. LIV, p. 104; 1895).

et $c + dc$, sera aussi fonction de z. Par des considérations semblables à celles du n° 11, on trouve donc que, par unité de temps, il passe à travers l'unité de surface de haut en bas

$$d\mathfrak{N}_{c,\mathfrak{I}} = \frac{dn_c}{2} c \sin\mathfrak{I} \cos\mathfrak{I}\, d\mathfrak{I}$$

molécules du premier gaz dont la vitesse est en grandeur comprise entre c et $c + dc$, et dont la direction fait avec l'axe des z négatifs un angle compris entre $\mathfrak{I}$ et $\mathfrak{I} + d\mathfrak{I}$. Celles-ci viennent en moyenne d'une autre tranche d'ordonnée $z + \lambda_c \cos\mathfrak{I}$, et pour laquelle dn_c a la valeur

$$dn_c + \lambda_c \cos\mathfrak{I} \frac{\partial\, dn_c}{\partial z}.$$

En intégrant par rapport à $\mathfrak{I}$ de o à $\frac{\pi}{2}$, on obtient, pour le nombre des molécules du premier gaz traversant pendant l'unité de temps de haut en bas l'unité de surface, avec une vitesse comprise entre c et $c + dc$, mais de direction arbitraire, l'expression

$$\frac{c\, dn_c}{4} + \frac{c\lambda_c}{6} \frac{\partial\, dn_c}{\partial z}.$$

De même pour les molécules qui traversent de bas en haut,

$$\frac{c\, dn_c}{4} - \frac{c\lambda_c}{6} \frac{\partial\, dn_c}{\partial z}.$$

L'excès du nombre des premières sur les secondes est donc

$$d\mathfrak{N}_c = \frac{c\lambda_c}{3} \frac{\partial\, dn_c}{\partial z}. \tag{94}$$

Si l'on faisait, pour simplifier, la supposition que les vitesses de toutes les molécules sont égales, on aurait, au lieu de $d\mathfrak{N}_c$, le nombre total $\mathfrak{N}$ de toutes les molécules de la première espèce qui, par unité de temps, passent à travers l'unité de surface en plus vers le bas que vers le haut, au lieu de dn_c, le nombre total des molécules n du premier gaz par unité de volume dans la tranche z. On aurait donc

$$\mathfrak{N} = \frac{c\lambda}{3} \frac{\partial n}{\partial z}. \tag{95}$$

Nous ne considérerons des vitesses différentes parmi les molécules d'une seule et même espèce que dans le cas le plus simple où les mo-

lécules des deux gaz auraient même masse et même diamètre. Dans ce cas, que Maxwell appelle la *diffusion en soi-même,* nous supposons que dans chaque tranche pendant la diffusion la loi de répartition des vitesses de Maxwell est vérifiée, c'est-à-dire que la formule (43)

$$dn_c = 4n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}}\, c^2 e^{-hmc^2}\, dc$$

subsiste, avec cette seule différence que n est une fonction de z; d'où il vient

$$\frac{\partial\, dn_c}{\partial z} = \frac{4\,\partial n}{\partial z}\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}}\, c^2 e^{-hmc^2}\, dc.$$

De plus, λ_c a la même valeur que dans un gaz unique renfermant $n+n_1$ molécules par unité de volume. Il est donc donné par l'équation (78), dans laquelle $\nu_c = 0$, et $\mathfrak{n}_c$ est donné par l'équation (71). Dans cette dernière équation il faut substituer $n+n_1$ à n, et s est le diamètre commun des deux sortes de molécules. En substituant toutes ces valeurs dans la formule (94), et en intégrant par rapport à c de 0 à l'∞, on obtient, pour le nombre total des molécules de la première espèce traversant l'unité de surface pendant l'unité de temps, en excès de haut en bas sur le sens contraire, la valeur

$$(96) \qquad \mathfrak{n} = \frac{1}{3\pi s^2\sqrt{hm}\,(n+n_1)}\,\frac{\partial n}{\partial z}\int_0^\infty \frac{4x^3}{\psi(x)}\, e^{-x^2}\, dx,$$

formule qu'on aurait aussi pu obtenir immédiatement en la tirant de l'égalité (87) par substitution à Γ et G, de $\mathfrak{n}$ et $\frac{n}{n+n_1}\cdot$ Car la probabilité qu'une molécule appartienne au premier gaz peut être exactement traitée comme l'a été la grandeur Q, relative à une molécule, qu'on a introduite au n° 11, et alors Γ représente l'excès des molécules de première espèce traversant l'unité de surface pendant l'unité de temps de haut en bas sur celles qui traversent dans l'autre sens. La diffusion d'un gaz en lui-même apparaît donc ici, d'après nos formules approchées, comme analogue à la conductibilité pour l'électricité que nous avons envisagée au n° 12 : seulement, au lieu de la charge électrique, intervient maintenant la propriété qu'ont les molécules d'appartenir à l'une ou l'autre espèce de gaz. Il y a, il est vrai, ici une différence essentielle, si l'on suppose que les charges d'électricité s'égalisent dans les deux molécules qui se choquent.

Puisque, cependant, nos formules ont été établies comme si, après

le choc, toutes les directions de l'espace restaient également probables pour chaque molécule, elles impliquent, pour la propagation de l'électricité par conductibilité, une rapidité telle qu'on puisse regarder les molécules comme absolument isolantes au moment de leurs chocs réciproques, et comme parfaitement conductrices aux seuls instants où elles viennent heurter le fond et le couvercle. Dans ces conditions, la conductibilité de l'électricité serait entièrement analogue à la diffusion d'un gaz en soi-même. En introduisant dans l'égalité (96) la grandeur k définie par l'égalité (89), il vient

$$\mathfrak{N} = k\lambda\bar{c}\,\frac{\partial n}{\partial z} = \frac{\mathfrak{R}}{\rho}\,\frac{\partial n}{\partial z}.$$

En multipliant les deux membres par la constante m,

$$\mathfrak{N}m = k\lambda\bar{c}\,\frac{\partial(nm)}{\partial z} = \frac{\mathfrak{R}}{\rho}\,\frac{\partial(nm)}{\partial z}.$$

$\mathfrak{N}m$ est la masse du premier gaz traversant en excès, de haut en bas, l'unité de surface pendant l'unité de temps, et nm la masse du premier gaz comprise dans l'unité de volume dans la tranche z, dont $\frac{\partial(nm)}{\partial z}$ est la dérivée dans la direction de l'axe des z. Le facteur de cette expression dans la dernière égalité est ce qu'on appelle le *coefficient de diffusion*. En y remplaçant $\mathfrak{R}$ par la valeur donnée précédemment, il est égal, pour l'air à 15°C., à la pression normale, à $0^{\text{cmq}},155$ par seconde. Loschmidt [1], en faisant des expériences semblables sur les différentes combinaisons des gaz dont les propriétés s'approchent de celles de l'air, a trouvé des valeurs comprises entre 0,142 et 0,180.

Si l'on étudie la façon dont ρ dépend de la température et de la pression, on trouve que le coefficient de diffusion est proportionnel à la puissance $\frac{3}{2}$ de la température absolue et en raison inverse de la pression totale des deux gaz. A température et à pression constantes la constante de diffusion est inversement proportionnelle à la grandeur $s^2\sqrt{m}$, de même que le coefficient de conductibilité calorifique, comme on le voit par la formule (96), puisque alors h et $n+n_1$ sont des constantes.

Dans ce cas très simple de diffusion où la masse et le diamètre d'une molécule sont les mêmes dans les deux gaz, l'ensemble des deux gaz

---

(1) *Wiener Sitzungsber.*, t. LXI, p. 367, 1870; t. LXII, p. 468.

se comporte comme un gaz au repos. Si donc nous désignons respectivement par $dN_{c,\mathfrak{S}}$, $dn_{c,\mathfrak{S}}$ et $dn^1_{c,\mathfrak{S}}$ les nombres des molécules de l'ensemble des deux gaz, du premier et du second, ayant une vitesse comprise entre c et $c + dc$, et dont la direction fait avec l'axe des z positifs un angle compris entre $\mathfrak{S}$ et $\mathfrak{S} + d\mathfrak{S}$, on a, d'après la formule (38),

$$dN_{c,\mathfrak{S}} = 2\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}}\,(n + n_1)c^2 e^{-hmc^2}\,dc \sin\mathfrak{S}\,d\mathfrak{S}.$$

On pourrait penser qu'au moins dans ce cas particulier nos raisonnements pourraient être considérés comme rigoureux. Mais nous verrons que, lorsque les molécules sont des sphères élastiques, celles dont la vitesse est plus grande se diffusent plus vite, et les plus lentes, au contraire, moins vite (1). Quand donc n est petit, c'est-à-dire dans le cas où les molécules diffusées à travers l'autre gaz sont les plus nombreuses, pour les plus grandes valeurs de c la grandeur $dn_{c,\mathfrak{S}}$ sera plus grande que

$$\frac{n}{n + n_1}\,dN_{c,\mathfrak{S}}$$

et plus petite, au contraire, quand c sera lui-même petit. Pour l'autre gaz ce sera l'inverse. L'exactitude de l'égalité que nous avons trouvée

$$dn_{c,\mathfrak{S}} = \frac{n}{n + n_1}\,dN_{c,\mathfrak{S}}$$

est donc douteuse. Il est douteux aussi que toutes les distances de l'espace soient également probables pour la vitesse des molécules subissant un choc dans une tranche donnée (ou, comme dit Clausius, envoyées par elle).

14. — Deux sortes d'approximation. — Diffusion de deux gaz différents.

On pourrait penser généralement, d'après l'exposition que nous avons faite jusqu'ici, que la formule (87) et la formule (88), qui s'en déduit, ainsi que la valeur du coefficient (89), sont rigoureusement exactes : ce serait cependant une erreur.

Nous avons, en effet, supposé, pour les établir, que la répartition

(1) Cela résulte de la façon dont g s'introduit dans $\int_0^\infty gb\,db \cos^2\mathfrak{S}$ (*voir* aussi nos 18 et 21).

des vitesses n'était pas altérée par l'attribution aux molécules de la propriété dont elles possèdent la quantité Q. Dans beaucoup de cas, par exemple celui du frottement intérieur, si la vitesse du mouvement visible est petite par rapport à la vitesse moyenne d'une molécule, la répartition des vitesses n'est, il est vrai, changée que très peu ; mais cependant la valeur de la grandeur dn_c de la formule (83) est différente de la valeur dn'_c de cette grandeur dans la formule (84). Il faut donc ajouter à l'expression (85) un terme de la forme

$$\frac{c}{4}\,G(z)(dn_c - dn'_c),$$

qui est du même ordre que l'expression (85) elle-même. Il faut aussi considérer comme douteuse la supposition que nous avons faite que toutes les directions de l'espace sont aussi probables pour la vitesse d'une molécule.

Nous avons supposé enfin que chaque molécule emporte à travers la surface AB de la grandeur Q une quantité $G(z + \lambda' \cos\mathfrak{S})$ égale à la moyenne de ce que possédaient les molécules dans la tranche où elle a subi son dernier choc. Cette dernière supposition est également arbitraire : cette quantité peut, en effet, être différente pour des molécules quittant cette tranche avec des vitesses et des directions différentes ; elle peut par exemple être une fonction Φ de c et de $\mathfrak{S}$, ce qui fait que $\frac{\partial G}{\partial z}$ ne peut pas dans les intégrations suivantes, par rapport à c et $\mathfrak{S}$, être mis en dehors du signe d'intégration. Il faudrait donc tenir compte, pour la quantité de la grandeur Q traversant avec une molécule la surface AB, non seulement de la tranche où elle a subi son dernier choc, mais aussi du lieu où s'est produit l'avant-dernier et peut-être même le précédent.

De ce que nous disons se rapproche un détail déjà signalé dans la comparaison de la diffusion et de la conductibilité électrique. Il peut se faire qu'après un choc chacune des deux molécules qui se sont rencontrées garde de la grandeur Q la quantité qu'elle avait avant le choc ; mais il peut aussi se faire un échange. Si Q représente de l'électricité, le premier cas serait celui de molécules conductrices, il est vrai, mais recouvertes d'une couche isolante qui ne se déchirerait qu'au contact du sol ou du couvercle, mais pas à celui de deux molécules entre elles ; le dernier cas correspondrait à des molécules faites d'une substance conductrice jusqu'à leur surface.

Dans ces deux cas la fonction de c et $\mathfrak{S}$ que nous venons de désigner par Φ pourrait différer, donc le transport de la grandeur Q

pourrait aussi se produire différemment, quoique dans les deux cas la valeur moyenne de la grandeur G dans chaque tranche z fût la même et égale à

$$G_0 + \frac{(G_1 - G_0)(z - z_0)}{z_1 - z_0}.$$

En fait, il est plus vraisemblable qu'une molécule après un choc continue son chemin à peu près dans la même direction qu'en sens inverse. Cela résulte d'ailleurs des formules (201) et (203) qu'on verra plus loin. Par suite, le transport de la grandeur Q sera plus retardé, et durera par conséquent plus longtemps lorsque la charge des deux molécules qui se heurteront s'égalisera que lorsque cela n'aura pas lieu.

De nombreuses recherches ont été faites, spécialement par Clausius, O.-E. Mayer, Tait, pour obtenir en partie par le calcul les termes négligées en raison de toutes ces suppositions. Cependant, en conservant l'hypothèse que les molécules sont des sphères élastiques, on n'a pas réussi jusqu'ici à calculer exactement la variation de la répartition des vitesses dans le frottement intérieur, la diffusion et la conductibilité de la chaleur; c'est pourquoi, dans toutes les formules en question, on a négligé des termes du même ordre de grandeur que ceux qui donnent le résultat, ce qui fait que ces résultats ne sont pas au fond meilleurs que ceux que nous avons obtenus ici d'une manière plus simple.

Cette façon de négliger des quantités, qui rend mathématiquement incorrects les résultats obtenus, au point qu'ils ne sont plus des conséquences logiques des suppositions faites, doit être bien distinguée (comme on l'a déjà remarqué à la fin du n° 6) des suppositions qui ne sont qu'approchées au point de vue physique, par exemple que la durée d'un choc est petite par rapport au temps qui s'écoule entre deux chocs consécutifs, etc. Ces dernières suppositions conduisent à des résultats inexacts il est vrai au point de vue de la physique, c'est-à-dire ne concordant pas avec l'expérience; mais ils restent mathématiquement vrais, ils constituent par une nécessité logique le cas limite dont se rapprocherait d'autant plus la loi physique que les suppositions seraient mieux réalisées pratiquement.

Nous allons encore étudier ici la diffusion de deux gaz dans le cas où leurs molécules n'ont plus le même diamètre ni la même masse, mais en supposant cependant encore, pour simplifier le calcul, que toutes les molécules du premier gaz ont même vitesse c, toutes celles du second même vitesse c_1.

La formule (95) est donc applicable au premier gaz. Nous pourrions calculer les parcours moyens comme conséquence de la formule (68); mais, puisque même sans cela tout notre raisonnement n'est qu'approché, nous allons considérer ici l'état des différentes vitesses, parce qu'ici cela simplifie le raisonnement, utiliser la formule (76) et obtenir ainsi, pour l'excès du nombre des molécules du premier gaz traversant l'unité de surface pendant l'unité de temps de haut en bas, sur celles qui passent en sens inverse :

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{D}_1 \frac{\partial n}{\partial z},$$

où

$$\mathfrak{D}_1 = \frac{c}{3\pi \left[s^2 n \sqrt{2} + \left(\frac{s + s_1}{2} \right)^2 n_1 \sqrt{\frac{m + m_1}{m}} \right]}.$$

On trouve d'une façon analogue, pour le nombre $\mathfrak{N}_1$ des molécules du second gaz traversant en excès de haut en bas, la valeur

$$\mathfrak{N}_1 = -\mathfrak{D}_2 \frac{\partial n_1}{\partial z} = +\mathfrak{D}_2 \frac{\partial n}{\partial z},$$

puisque $(n + n_1)$ est constant dans l'ensemble du gaz. Ici :

$$\mathfrak{D}_2 = \frac{c_1}{3\pi \left[s_1^2 n_1 \sqrt{2} + \left(\frac{s + s_1}{2} \right)^2 n \sqrt{\frac{m + m_1}{m_1}} \right]}.$$

Ici nous nous heurtons à une difficulté : le coefficient de diffusion $\mathfrak{D}$ n'est pas le même pour les deux gaz, c'est-à-dire que, d'après nos formules, une section quelconque serait dans son ensemble traversée par plus de molécules dans un sens que dans l'autre : ceci a lieu en réalité dans la diffusion par un tube très étroit ou à travers une paroi poreuse. Mais, dans le cas actuel où nous supposons le mélange en repos au début et où nous négligeons l'influence des parois latérales, la pression doit toujours s'égaliser; donc, d'après la loi d'Avogadro, il doit toujours passer le même nombre de molécules dans les deux sens.

Notre raisonnement nous donne un résultat faux. De même les formules posées tout d'abord par Maxwell pour la conductibilité calorifique ont donné un mouvement d'ensemble du gaz qui conduit la chaleur. Clausius et O.-E. Meyer ont posé pour ce cas d'autres formules où n'existe pas ce mouvement d'ensemble, mais d'où il ré-

sulte qu'aux différentes places du gaz conducteur la pression est différente. Quoique cela soit réalisé en effet dans les gaz très raréfiés, comme le montrent simultanément le calcul et l'expérience dans le radiomètre, on ne peut cependant admettre des différences de pression aussi grandes que celles qui résultent de ces formules ([1]). Voilà donc des exemples encore plus manifestes de l'inexactitude de tous ces raisonnements.

Dans le cas de la diffusion qui nous occupe actuellement, O.-E. Meyer a écarté cette difficulté en superposant au mouvement moléculaire calculé ici, et dans lequel il passe de haut en bas, un excès de $\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_1$ molécules des deux gaz à travers l'unité de surface par unité de temps, un mouvement d'entraînement du mélange égal et de sens contraire.

Puisque, dans le mélange sur $n + n_1$ molécules, il y en a n du premier gaz et n_1 du second, il faut imaginer un mouvement d'entraînement tel qu'il passe par unité de temps de haut en bas un excès de $\frac{n(\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N})}{n + n_1}$ molécules du premier gaz, et $\frac{n_1(\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N})}{n + n_1}$ molécules du second. Par suite de la superposition il passe alors

$$\mathfrak{N} + \frac{n(\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N})}{n + n_1} = \frac{n_1 \mathfrak{N} + n \mathfrak{N}_1}{n + n_1} = \frac{n \mathfrak{D}_1 + n_1 \mathfrak{D}_2}{n + n_1} \frac{\partial n}{\partial z}$$

molécules du premier gaz en excès de haut en bas, et un nombre égal de molécules du second dans le sens contraire. Le coefficient de diffusion est donc maintenant

$$\frac{n_1 \mathfrak{D}_1 + n \mathfrak{D}_2}{n + n_1},$$

où $\mathfrak{D}_1$ et $\mathfrak{D}_2$ ont les valeurs trouvées plus haut. D'après ces formules le coefficient de diffusion dépendrait de la proportion du mélange, et n'aurait par conséquent pas la même valeur dans les différentes tranches du mélange gazeux, de sorte que n et n_1 pour un état stationnaire ne seraient pas fonctions linéaires de z.

Stefan ([2]) a également développé une théorie approchée de la diffusion, basée sur d'autres principes, et d'après laquelle le coefficient de diffusion ne dépendrait pas de la proportion du mélange.

([1]) KIRCHHOFF, *Vorles. üb. Theorie der Wärme*, publié par Max Planck; Leipzig. Teubner, 1894, p. 210.

([2]) *Wiener Sitzungsber.*, t. LXV, p. 323; 1872.

Expérimentalement la question est encore à résoudre. Cependant il paraît difficile d'admettre une variation du coefficient aussi forte que celle que donne la formule précédente.

Je ne puis pas ici entrer dans plus de détails sur les différents travaux, souvent très détaillés, auxquels ont conduit toutes ces théories du frottement intérieur, de la diffusion et de la conductibilité calorifique, ni sur les recherches expérimentales effectuées sur les différentes espèces de gaz, ni enfin sur les conclusions qu'on peut en tirer sur leur constitution moléculaire. Tout cela est exposé d'une façon assez complète dans la *Théorie cinétique des gaz* de O.-E. Meyer. On peut aussi mentionner les Travaux de ce genre faits par Tait (1).

(1) *Edinb. Trans.*, t. XXXIII, p. 65, 251; t. XXXVI, p. 257; 1886-1891.

CHAPITRE II.

LES MOLÉCULES SONT DES CENTRES DE FORCE. — CAS DE FORCES EXTÉRIEURES ET DE MOUVEMENTS SENSIBLES DU GAZ.

15. — Développement de l'équation aux différentielles partielles de f et F.

Nous allons maintenant considérer le cas où des forces extérieures agissent sur le gaz et où l'action réciproque des molécules pendant le choc est arbitraire.

Pour ne pas avoir plus tard à généraliser les formules, considérons dès maintenant, comme précédemment, un mélange de deux gaz dont les molécules ont respectivement les masses m et m_1. Nous les appellerons encore, pour abréger, molécules m et m_1. Chaque molécule sera encore, pendant la plus grande partie du temps de son déplacement, indépendante de l'influence des autres molécules; ce n'est que si deux molécules, de même espèce ou d'espèce différente, s'approchent suffisamment que la grandeur et la direction de leur vitesse seront modifiées. Le cas où trois molécules agiraient simultanément l'une sur l'autre doit se produire si rarement qu'on peut le laisser de côté.

Pour nous faire une idée plus précise, représentons-nous les molécules comme des points matériels. Tant que la distance r d'une molécule m à une molécule m_1 est plus grande qu'une certaine longueur très petite σ, elles n'ont aucune action l'une sur l'autre; mais, dès que r devient inférieur à σ, les deux molécules exercent l'une sur l'autre une force quelconque, dont l'intensité $\psi(r)$ est une fonction de leur distance r, et qui suffit pour les dévier de leur direction rectiligne. Dès que la distance r des deux molécules deviendra égale à σ nous dirons qu'un choc *commence* entre elles deux.

Nous écartons, dans un but de simplification, toute loi d'action d'après laquelle les molécules pourraient rester accolées d'une façon permanente, quoique des lois de cette nature soient particulièrement

intéressantes, puisqu'elles permettent d'expliquer les phénomènes de dissociation; la distance r deviendra donc de nouveau égale à σ au bout de peu de temps; nous dirons alors que le choc *prend fin*, et l'action réciproque cessera.

Pour les chocs des molécules m entre elles, ou des molécules m_1 entre elles, on aura, au lieu de σ et $\psi(r)$, dans le premier cas des grandeurs s et $\Psi(r)$, dans le second s_1 et $\Psi_1(r)$. Le cas où les molécules sont des sphères élastiques n'est qu'un cas particulier de celui-ci, en supposant que les fonctions ψ, Ψ et Ψ_1 représentent des forces répulsives dont l'intensité augmente d'une façon démesurée dès que r devient inférieur à σ (ou à s ou s_1). Tout ce qu'on a dit jusqu'ici n'est donc qu'un cas particulier des résultats auxquels conduisent les équations plus développées de maintenant.

En dehors de ces forces moléculaires, nous considérerons aussi certaines forces s'exerçant sur les molécules par suite de causes extérieures au gaz, et que nous appellerons pour abréger *forces extérieures*. Choisissons dans le gaz un système de coordonnées fixe quelconque. Les composantes $m\mathrm{X}$, $m\mathrm{Y}$, $m\mathrm{Z}$ de la résultante des forces extérieures agissant sur une molécule m, doivent être pour toutes les molécules m des mêmes fonctions des coordonnées x, y, z de la molécule considérée, indépendantes d'ailleurs du temps et des composantes de vitesse. X, Y, Z sont ce qu'on appelle les *forces accélérantes*. Les grandeurs correspondantes pour les molécules de la seconde espèce porteront l'indice 1. Les forces extérieures peuvent être différentes aux différents points du gaz, mais elles ne devront pas varier sensiblement tant que les coordonnées ne varieront pas de quantités qui soient grandes par rapport aux dimensions de la sphère d'action (c'est-à-dire aux grandeurs σ, s et s_1). Enfin, nous n'excluons pas le cas où le gaz serait supposé animé d'un mouvement appréciable. On ne peut supposer maintenant *a priori* ni que toutes les directions de vitesse soient aussi vraisemblables, ni qu'en tous les points du gaz il y ait même répartition des vitesses, ou même nombre de molécules, ou que cette quantité soit indépendante du temps.

Considérons le parallélépipède à l'intérieur duquel se trouvent tous les points de l'espace dont les coordonnées sont comprises entre les limites

$$(97) \qquad x \text{ et } x+dx, \qquad y \text{ et } y+dy, \qquad z \text{ et } z+dz.$$

Posons $do = dx\,dy\,dz$, et appelons-le désormais le *parallélépipède do*.

Nous supposons, d'après le principe mentionné déjà, que ce parallélépipède, tout en étant infiniment petit, contient encore un très grand nombre de molécules. Traçons, à partir de l'origine des coordonnées, un segment égal et parallèle à la vitesse de chaque molécule m qui se trouve au temps t dans ce parallélépipède. Nous appellerons encore son extrémité *point de vitesse de la molécule correspondante*. Ses coordonnées rectangulaires sont égales aux composantes ξ, η, ζ de cette vitesse suivant les trois axes de coordonnées.

Construisons un second parallélépipède rectangle contenant tous les points dont les coordonnées sont comprises entre les limites

$$(98) \qquad \xi \text{ et } \xi + d\xi, \qquad \eta \text{ et } \eta + d\eta, \qquad \zeta \text{ et } \zeta + d\zeta.$$

Soit

$$d\omega = d\xi \, d\eta \, d\zeta$$

son volume ; nous l'appellerons le *parallélépipède* $d\omega$.

Nous appellerons *molécules définies*, ou encore conventionnellement les *dn molécules,* les molécules m qui au temps t sont situées dans le parallélépipède do, et dont le point de vitesse est situé dans le parallélépipède $d\omega$, pour lesquelles par conséquent les coordonnées sont comprises dans les limites (97), et les composantes de vitesse dans les limites (98). Leur nombre est évidemment proportionnel au produit $do\, d\omega$. Car tous les éléments de volume immédiatement voisins du parallélépipède do sont sensiblement dans le même état, de sorte que dans un parallélépipède deux fois plus grand il y aura deux fois plus de molécules.

Nous pouvons donc désigner ce nombre par

$$(99) \qquad dn = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) \, do \, d\omega.$$

De même le nombre des molécules m_1 du second gaz, qui satisfont au temps t aux mêmes conditions (97) et (98), sera

$$(100) \qquad dN = F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) \, do \, d\omega = F \, do \, d\omega.$$

Les deux fonctions f et F caractérisent complètement l'état de mouvement, la proportion du mélange et la répartition des vitesses à toutes les places du mélange gazeux. Si ces fonctions sont données pour l'origine du temps $t = 0$, c'est-à-dire si l'on connaît la valeur de $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, 0)$ et de $F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, 0)$ pour toutes les valeurs des variables ; si, de plus, on donne les forces extérieures, les forces

moléculaires et les conditions limites que doit remplir le gaz, le problème est entièrement déterminé, et il sera entièrement résolu si l'on a trouvé la valeur des fonctions f et F pour toutes les valeurs de t. On suppose toujours ici un état sans organisation moléculaire. Il s'agira naturellement d'obtenir une équation aux différentielles partielles pour la variation de la fonction f pendant un temps très petit.

Faisons donc varier le temps d'une quantité très petite dt, en laissant absolument fixes la grandeur et la position des parallélépipèdes do et $d\omega$. Le nombre des molécules m qui, au temps $t+dt$, satisfont aux conditions (97) et (98) est, d'après la formule (98),

$$dn' = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t + dt)\, do\, d\omega,$$

et l'augmentation totale de dn pendant le temps dt est

$$dn' - dn = \frac{\partial f}{\partial t}\, do\, d\omega\, dt. \tag{101}$$

Le nombre dn subit une augmentation par suite de quatre causes différentes :

1° L'ensemble des molécules m, dont le point de vitesse se trouve dans le parallélépipède $d\omega$ [ce que nous avons appelé la *condition* (98)], se déplace dans la direction de l'axe des x avec une vitesse ξ, dans celle de l'axe des y avec une vitesse η, dans celle de l'axe des z avec une vitesse ζ.

Donc, pendant le temps dt, il passe à travers la face gauche du parallélépipède do, tournée vers les abscisses négatives, autant de molécules m satisfaisant aux conditions (98) qu'il s'en trouvait au commencement du temps dt dans un parallélépipède de base $dy\, dz$ et de hauteur $\xi\, dt$, soit un nombre

$$\mathfrak{r} = \xi f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)\, dy\, dz\, d\omega\, dt$$

(*voyez* pages 11 et 71); car, puisque le dernier parallélépipède est infiniment petit et infiniment voisin du parallélépipède do, les nombres de molécules définies $\mathfrak{r}$ et $f\, do\, d\omega$ que renferment ces deux parallélépipèdes sont entre eux comme leurs volumes $\xi\, dy\, dz\, dt$ et do. On trouve de même, pour le nombre des molécules satisfaisant aux conditions (98) qui sortent du parallélépipède do par la face opposée pendant le temps dt, la valeur

$$\xi f(x + dx, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)\, dy\, dz\, d\omega\, dt.$$

Si l'on opère de même pour les quatre autres faces du parallélépipède do, on trouve que pour l'ensemble, pendant le temps dt, l'excès des molécules définies entrant dans le parallélépipède sur celles qui en sortent est

$$-\left(\xi\frac{\partial f}{\partial x}+\eta\frac{\partial f}{\partial y}+\zeta\frac{\partial f}{\partial z}\right)do\,d\omega\,dt.$$

Ceci représente l'augmentation V_1 que subit le nombre dn par suite du déplacement des molécules pendant le temps dt.

2° Par suite de l'action des forces extérieures, les composantes de vitesse de toutes les molécules changeront avec le temps, et, par conséquent, les points de vitesse des molécules qui se trouvent dans le parallélépipède do vont se déplacer. Quelques points de vitesse vont donc sortir du parallélépipède $d\omega$, d'autres y entreront, et, puisque nous ne comptons dans le nombre dn que les molécules dont le point de vitesse est dans le parallélépipède $d\omega$, ce nombre dn va donc aussi varier par suite de cette cause.

ξ, η, ζ sont les coordonnées rectangulaires des points de vitesse. Quoique ceux-ci ne soient que des points imaginés pour le raisonnement, ils se déplaceront cependant dans l'espace tout comme les molécules elles-mêmes. Puisque X, Y, Z sont les composantes de la force accélératrice, on a

$$\frac{d\xi}{dt}=X,\qquad \frac{d\eta}{dt}=Y,\qquad \frac{d\zeta}{dt}=Z.$$

L'ensemble des points de vitesse se déplace dans le sens de l'axe des x avec la vitesse X, dans celui de l'axe des y avec la vitesse Y, dans celui de l'axe des z avec la vitesse Z, et l'on peut évidemment représenter le déplacement des points de vitesse à travers le parallélépipède $d\omega$ d'une façon tout à fait analogue au déplacement des molécules elles-mêmes à travers le parallélépipède do. On trouve ainsi que

$$Xf(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)\,do\,d\eta\,d\zeta\,dt$$

points de vitesse correspondant à des molécules m situées dans le parallélépipède do, entrent par la face gauche parallèle au plan des yz du parallélépipède $d\omega$, pendant le temps dt, tandis qu'il en sort par la face opposée

$$Xf(x, y, z, \xi+d\xi, \eta, \zeta, t)\,do\,d\eta\,d\zeta\,dt.$$

Par des considérations analogues pour les quatre autres faces du

BIBLIOTHÈQUE NATIONALE RF IMPRIMÉS

parallélépipède $d\omega$, on trouve en tout que, pendant le temps dt, l'excès des points de vitesse des molécules m (situées dans le parallélépipède do), qui entrent dans le parallélépipède $d\omega$ sur celles qui en sortent, est

$$V_2 = -\left(X\frac{\partial f}{\partial \xi} + Y\frac{\partial f}{\partial \eta} + Z\frac{\partial f}{\partial \zeta}\right) do\, d\omega\, dt.$$

Puisque, comme on l'a remarqué, une molécule ne compte jamais dans le nombre dn que si elle est elle-même dans le parallélépipède do et si son point de vitesse est dans $d\omega$, ceci représente donc l'accroissement du nombre dn par suite du déplacement des points de vitesse. Nous ne considérons pas ici les molécules qui entrent dans le parallélépipède do pendant le temps dt, et dont le point de vitesse entre dans $d\omega$ pendant le même temps; ni celles qui entrent dans do pendant dt, tandis que leur point de vitesse sort de $d\omega$ pendant ce temps; ni de même celles qui sortent de do pendant dt, et dont le point de vitesse pendant ce même temps entre dans $d\omega$ ou en sort. Mais cela n'a aucune importance, car le nombre de toutes ces molécules est infiniment petit de l'ordre de dt^2.

16. — Développement de l'équation aux différentielles partielles de f et F (suite). — Discussion de l'influence des chocs.

3° Toutes celles de nos dn molécules qui subissent un choc pendant le temps dt prendront en général, après le choc, des composantes de vitesse tout à fait différentes. Leur point de vitesse sera, pour ainsi dire, rejeté par le choc en dehors du parallélépipède $d\omega$ et transporté dans un parallélépipède entièrement différent. Ceci diminuera donc le nombre dn. Par contre, certaines des molécules m qui se trouvent dans le parallélépipède do pourront avoir leur point de vitesse transporté par le choc dans le parallélépipède $d\omega$, ce qui augmentera le nombre dn. Il s'agit donc de trouver l'augmentation totale V_3 que subit le nombre dn, pendant le temps dt, par suite des chocs qui peuvent se produire entre une molécule m quelconque et une molécule m_1.

Dans ce but, mettons seulement en évidence une très petite partie du nombre total ν_1 des chocs que nos dn molécules subissent pendant le temps dt contre des molécules m_1. Construisons un troisième parallélépipède renfermant tous les points dont les coordonnées sont

comprises entre les limites

$$(102) \qquad \xi_1 \text{ et } \xi_1 + d\xi_1, \qquad \eta_1 \text{ et } \eta_1 + d\eta_1, \qquad \zeta_1 \text{ et } \zeta_1 + d\zeta_1.$$

Son volume est

$$d\omega_1 = d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1;$$

nous l'appellerons le *parallélépipède* $d\omega_1$. Une formule analogue à la formule (100) nous donne le nombre dN_1 des molécules m_1 qui se trouvent dans le parallélépipède do, et dont le point de vitesse est, au temps t, à l'intérieur du parallélépipède $d\omega_1$,

$$(103) \qquad dN_1 = F_1\, do\, d\omega_1,$$

F_1 étant une abréviation pour

$$F(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t).$$

Cherchons maintenant le nombre ν_2 des chocs qui se produisent, pendant le temps dt, entre une de nos dn molécules m et une molécule m_1 ayant, avant le choc, son point de vitesse C_1 à l'intérieur du parallélépipède $d\omega_1$. Désignons de nouveau par C et C_1 les points de vitesse des deux molécules avant le choc : les segments OC, OC_1, joignant l'origine des coordonnées à ces points, représentent en grandeur et direction les vitesses des deux molécules avant le choc. Le segment $C_1C = g$ représente donc en grandeur et direction la vitesse relative de la molécule m par rapport à la molécule m_1. Le nombre des chocs dépend évidemment du mouvement relatif. Supposons, de plus, qu'il se produise toujours un choc entre une molécule m et une molécule m_1 dès que leur distance devient inférieure à σ. La recherche du nombre ν_2 est alors ramenée au problème purement géométrique suivant :

Dans un parallélépipède do se trouvent $dN_1 = F_1\, do\, d\omega_1$ points; nous les appelons les *points* m_1. De plus, dans ce parallélépipède, $f\, do\, d\omega$ points (les points m) se déplacent avec une vitesse g dans la direction C_1C que nous appellerons, pour abréger, la *direction* g. Le nombre ν_2 cherché est égal au nombre qui nous apprend combien de fois, pendant le temps dt, un point m passe à une distance inférieure à σ d'un point m_1. On suppose naturellement ici que la répartition des points ne comporte pas d'organisation moléculaire, c'est-à-dire qu'elle n'est déterminée par aucune règle fixe.

Pour ne pas avoir à considérer les couples de molécules qui, au commencement ou à la fin du temps dt, sont précisément en train de

se heurter, c'est-à-dire exercent l'une sur l'autre une action réciproque, supposons que dt, tout en étant très petit, soit cependant très grand par rapport à la durée d'un choc, de même que nous avons supposé do petit, mais contenant cependant un très grand nombre de molécules.

Pour résoudre le problème purement géométrique exposé, on peut faire entièrement abstraction de l'action des molécules l'une sur l'autre. Le mouvement des molécules pendant et après le choc dépend évidemment de la loi de cette action réciproque. Mais l'intervalle de deux chocs ne pourrait être modifié par cette action que si une molécule, après avoir subi déjà un choc pendant le temps dt, en subissait encore un second pendant le même temps, ce qui exigerait que la durée du choc fût infiniment petite de l'ordre de dt^2.

Définissons comme le passage d'un point m auprès d'un autre point m_1 l'instant où la distance de ces deux points a la valeur la plus petite, c'est-à-dire où m traverse le plan perpendiculaire à la direction g mené par m_1. Si aucune action réciproque ne s'exerçait entre les molécules, ν_2 serait égal au nombre des passages d'un point m près d'un point m_1 se produisant, dans le temps dt, de façon que la plus petite distance des deux molécules fût inférieure à σ.

Pour trouver le nombre de tous les passages des points m près des points m_1, menons par chaque point m_1 un plan E, se déplaçant avec m_1, perpendiculaire à la direction g, et un segment G parallèle à cette direction. Dès qu'un point m traverse le plan E, il se produit entre lui et le point m_1 correspondant un passage. Traçons encore par chaque point m_1 un segment m_1X parallèle à l'axe des abscisses positives et de même sens. Le demi-plan limité à G et contenant ce dernier segment coupe le plan E suivant la ligne m_1H, qui se reproduit naturellement à partir de chaque point m_1. Traçons de plus dans chaque point E, à partir de chaque point m_1, un segment de longueur b faisant avec le segment m_1H l'angle ε. Tous les points du plan E, pour lesquels b et ε sont compris dans les limites

$$(104) \qquad b \text{ et } b + db, \qquad \varepsilon \text{ et } \varepsilon + d\varepsilon,$$

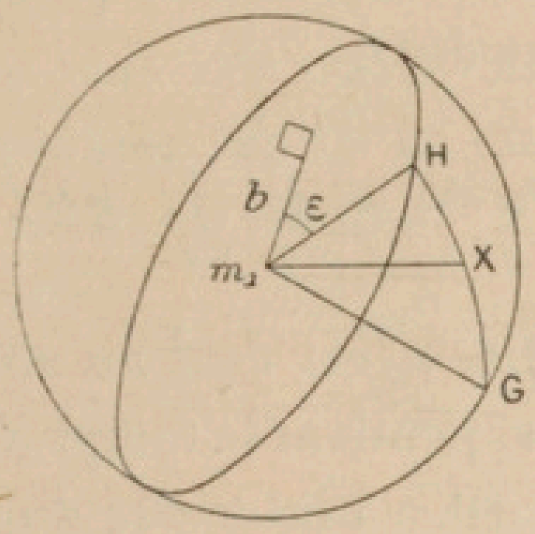
forment un rectangle de surface $R = b\,db\,d\varepsilon$.

Dans la *fig.* 7 les extrémités de tous ces segments sont figurés sur une sphère de centre m_1. Le cercle figuré par une ellipse entière se trouve dans le plan E, l'arc de grand cercle GXH dans le plan défini en dernier lieu. Dans chaque plan E se trouve un rectangle R semblable et semblablement placé. Nous ne considérons provisoirement

que les passages d'un point m près d'un point m_1, pour lesquels le premier point traverse le rectangle R (1).

Puisque, dans son mouvement relatif par rapport à m_1, chacun des points m parcourt pendant le temps dt le chemin $g\,dt$ perpendiculairement au plan de tous ces rectangles, tous les points m qui traversent pendant ce temps dt la surface de l'un d'eux sont ceux qui,

Fig. 7.



au début du temps dt, se trouvaient à l'intérieur d'un parallélépipède ayant ce rectangle pour base et $g\,dt$ pour hauteur. (*Voyez* p. 11, 71 et 96; il n'y a toujours aucune organisation moléculaire.)

Le volume de ce parallélépipède est donc

$$\Pi = b\,db\,d\varepsilon\,g\,dt,$$

et puisque le nombre des points m_1 et, par suite, de ces parallélépipèdes est égal à $F_1\,do\,d\omega_1$, leur volume total est

$$\Sigma\Pi = F_1\,do\,d\omega_1\,g\,b\,db\,d\varepsilon\,dt.$$

Puisque ce volume est infiniment petit et infiniment voisin du point de coordonnées x, y, z, comme dans la formule (99), le nombre des points m (c'est-à-dire des molécules m dont le point de vitesse est dans $d\omega$) qui se trouvent, au début du temps dt, dans le volume Π est égal à

$$(105) \qquad \nu_3 = f\,d\omega\,\Sigma\Pi = f\,F_1\,do\,d\omega\,d\omega_1\,g\,b\,db\,d\varepsilon\,dt.$$

---

(1) b est la plus petite distance à laquelle passeraient l'une de l'autre les deux molécules dans leur mouvement absolu dans l'espace, si elles se déplaçaient en ligne droite et uniformément avec leur vitesse d'avant le choc, sans l'intervention d'une action réciproque; b est donc le segment P_1P, si l'on désigne par P et P_1 les deux points où se trouveraient les deux molécules à leur plus faible distance, en supposant qu'il n'y ait pas d'action réciproque. ε est l'angle des deux plans menés par la direction de la vitesse relative parallèlement l'un à P_1P et l'autre à l'axe des abscisses.

C'est le nombre des points m qui passent, dans le temps dt, auprès d'un point m_1, à une distance comprise entre b et $b + db$, et de façon que l'angle ε soit compris entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$.

Nous avons appelé ν_2 le nombre des points m qui, pendant le temps dt, passent à une distance d'un point m_1 inférieure à σ. Nous trouverons donc ν_2 en intégrant l'expression différentielle de ν_3, par rapport à ε de o à 2π, par rapport à b de o à σ. Quoique l'intégration puisse se faire facilement, il vaut mieux pour la suite se contenter de l'indiquer. Nous écrivons donc

$$(106) \qquad \nu_2 = do\, d\omega\, d\omega_1\, dt \int_0^{\sigma} \int_0^{2\pi} g\, b\, f\, F_1\, db\, d\varepsilon.$$

Comme nous l'avons dit, ν_2 est égal au nombre des chocs que subissent nos dn molécules, pendant le temps dt, avec les molécules m_1 dont le point de vitesse est à l'intérieur du parallélépipède $d\omega_1$. Le nombre, déjà désigné par ν_1, de tous les chocs que subissent pendant le temps dt nos dn molécules contre des molécules m_1 quelconques, s'obtiendra en intégrant l'expression ν_2 pour tous les éléments de volume $d\omega_1$, c'est-à-dire de o à l'∞ par rapport aux trois variables ξ_1, η_1, ζ_1, dont les différentielles donnent $d\omega_1$; en indiquant ce calcul par un seul signe d'intégration, nous obtenons ainsi

$$(107) \qquad \nu_1 = do\, d\omega\, dt \int \int_0^{\sigma} \int_0^{2\pi} f\, F_1\, g\, b\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon.$$

Chacun de ces chocs, s'il n'est pas entièrement rasant, rejettera au dehors du parallélépipède $d\omega$ le point de vitesse de la molécule m correspondante, et diminuera ainsi d'une unité le nombre désigné jusqu'ici par dn.

Pour trouver pour combien de molécules m le point de vitesse se trouve dans le parallélépipède $d\omega$ après la fin d'un choc avec une molécule m_1, cherchons combien il se produit de chocs d'une façon précisément inverse de celle que nous venons d'étudier.

Considérons de nouveau les chocs entre molécules m et m_1 dont le nombre a été désigné par ν_3 et est donné par l'expression (105). Ce sont ceux qui se produisent pendant l'unité de temps dans l'élément de volume do, en satisfaisant aux conditions suivantes :

1. Les composantes de vitesse des molécules m et m_1 se trouvent, avant que se produise l'action mutuelle des molécules, respectivement entre les limites (98) et (102);

2. Nous désignons par b la plus petite distance qui aurait séparé les molécules si, sans qu'il se produise d'action réciproque, elles avaient conservé en grandeur et direction leur vitesse préalable, par P et P_1 les points où elles se seraient trouvées dans leur position la plus rapprochée, et par g leur vitesse relative avant qu'elles influent l'une sur l'autre. Alors b et l'angle ε des deux plans menés par g parallèlement à $P_1 P$ et à l'axe des abscisses devront être compris entre les limites (104). (*Voyez* la note page 101.)

Pour abréger, appelons tous ces chocs les *chocs directs de l'espèce considérée*. Pour ceux-ci, après le choc, les composantes de vitesse seront comprises entre les limites

$$(108)\quad \begin{cases} \xi' \text{ et } \xi'+d\xi', & \eta' \text{ et } \eta'+d\eta', & \zeta' \text{ et } \zeta'+d\zeta', \\ \xi'_1 \text{ et } \xi'_1+d\xi'_1, & \eta'_1 \text{ et } \eta'_1+d\eta'_1, & \zeta'_1 \text{ et } \zeta'_1+d\zeta'_1. \end{cases}$$

Désignons, de plus, par $P_1 P'$ la plus petite distance qui aurait séparé les deux molécules si elles avaient toujours eu, en grandeur et direction, la vitesse avec laquelle elles s'éloignent après le choc, par g' la vitesse relative après le choc. Alors, pour tous les chocs que nous avons appelés tout à l'heure les *chocs directs de l'espèce considérée,* la longueur du segment $P_1 P'$ et l'angle des deux plans menés par g' parallèlement à $P_1 P'$ et à l'axe des abscisses devront être compris dans les limites

$$(109)\qquad b' \text{ et } b'+db', \qquad \varepsilon' \text{ et } \varepsilon'+d\varepsilon'.$$

Nous appellerons maintenant *chocs inverses* tous les chocs qui se produisent pendant le temps dt dans l'élément de volume do, de façon que les valeurs des variables avant le choc soient comprises entre les limites (108) et (109). De plus, le sens de g' doit être changé. Ces chocs inverses ont évidemment une marche précisément inverse de celle des chocs directs de l'espèce définie, et les valeurs des variables après le choc seront, d'après cela, comprises entre les limites (98), (102) et (104).

Puisque nous supposons donnée la loi d'action des forces agissant pendant le choc, les valeurs ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1, ζ'_1, b' et ε' de toutes les variables après le choc peuvent être calculées comme des fonctions des valeurs ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, b et ε de ces mêmes variables avant le choc. Comme la formule (105) nous a donné le nombre des chocs directs, de même nous obtenons, pour le nombre des chocs inverses, la valeur

$$i_3 = do\, d\omega'\, d\omega'_1\, dt\, f'\, F'_1\, g'\, b'\, db'\, d\varepsilon',$$

en écrivant $d\omega'$ pour $d\xi' d\eta' d\zeta'$, $d\omega'_1$ pour $d\xi'_1\, d\eta'_1\, d\zeta'_1$, f' et F'_1 pour $f(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t)$ et $F(x, y, z, \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t)$.

Pour pouvoir faire l'intégration, il faut exprimer toutes les variables en fonction de ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, b et ε.

Nous étudierons plus tard en détail (au n° 21) le mouvement pendant l'action des molécules l'une sur l'autre. Nous ferons seulement ici les remarques suivantes : le mouvement relatif de m par rapport à m_1 (c'est-à-dire par rapport à trois axes de coordonnées de directions toujours parallèles, mais passant par le point m_1, d'où dépendent exclusivement les grandeurs g, g', b, b', ε et ε') sera appelé *mouvement relatif central*. Ce mouvement est exactement le même que celui qu'on aurait si, conservant la même loi d'action mutuelle, on supposait que m_1 reste fixe et que m se déplace, avec la vitesse relative g, sur une droite distante de m_1 de la longueur b comptée perpendiculairement. Le dernier point matériel devrait de plus avoir, au lieu de sa véritable masse, la masse $\frac{m m_1}{m + m_1}$. g' n'est pas autre chose que la vitesse de m à la fin du mouvement relatif central, b' est la distance à m_1, comptée perpendiculairement, de la droite que m décrit à la fin de ce mouvement. De la parfaite symétrie de chaque mouvement central il résulte donc

$$g' = g, \qquad b' = b$$

(*voyez fig.* 9, n° 21). L'axe de symétrie du chemin de m dans le mouvement relatif central, que nous appellerons *ligne des absides* (*Apsidenlinie*), est la ligne qui joint m_1 à la position de m la plus voisine, dans son mouvement, de m_1. Elle joue dans le mouvement central le même rôle que la ligne des centres pour les chocs élastiques. Le plan du mouvement relatif central s'appellera *plan de la trajectoire*. Il renferme les quatre lignes g, g', b et b'. On voit aussi que $d\varepsilon = d\varepsilon'$, si l'on introduit pour $d\varepsilon$ l'angle de rotation $d\vartheta$ de la ligne des absides, ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1 se transforment en ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1, ζ'_1 et, par suite, $d\varepsilon'$ s'introduit à son tour pour $d\vartheta$; car l'expression de $d\varepsilon$ en fonction de $d\vartheta$ et des valeurs des variables avant le choc doit être exactement égale à celle de $d\varepsilon'$ en fonction de $d\vartheta$ et des valeurs des variables après le choc.

Nous avons démontré déjà, pour des molécules sphériques élastiques, que $d\omega = d\omega'$ et $d\omega_1 = d\omega'_1$. Puisque, à ce moment, nous ne nous sommes appuyés que sur la conservation de la force vive et du mouvement du centre de gravité et que ces propositions sont encore

exactes ici, la démonstration reste applicable, en remplaçant naturellement la ligne des centres au moment du choc par la ligne des absides. En reprenant toutes les équations, on peut donc aussi écrire

$$(110)\qquad i_3 = f' F'_1 \, do \, d\omega \, d\omega_1 \, dt \, g \, b \, db \, d\varepsilon.$$

Nous trouverons d'ailleurs, dans la seconde Partie, la démonstration d'un théorème général dont la proposition admise ici

$$(110^a)\qquad d\omega' \, d\omega'_1 \, g' \, b' \, db' \, d\varepsilon = d\omega \, d\omega_1 \, g \, b \, db \, d\varepsilon$$

n'est qu'un cas particulier. Nous n'avons admis ici la démonstration de ce fait, certainement exact, que pour ne pas recommencer plus tard, d'une façon inutile et en nous répétant, dans un cas général, ce qui est vrai ici pour un cas particulier.

Chacun des chocs que nous avons appelés *inverses* augmente d'une unité le nombre dn des molécules m situées dans le parallélépipède do et dont le point de vitesse est dans le parallélépipède $d\omega$. On obtiendra donc l'augmentation totale i_1 que subit le nombre dn par suite des chocs entre molécules m et m_1 en intégrant, par rapport à ε, de 0 à 2π, par rapport à b, de 0 à σ et, par rapport à ξ_1, η_1, ζ_1, de $-\infty$ à $+\infty$. Nous désignerons simplement le résultat de cette intégration en l'écrivant sous la forme

$$(111)\qquad i_1 = do \, d\omega \, dt \int\int_0^\sigma \int_0^{2\pi} f' F'_1 \, g \, b \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon.$$

L'intégration par rapport à b et ε ne peut naturellement plus s'effectuer directement, puisque les variables ξ', η', ζ' et $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ qui entrent dans f' et F'_1 sont des fonctions de $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$, qu'on ne peut calculer que si la loi de l'action mutuelle des molécules pendant un choc est donnée. La différence $i_1 - \nu_1$ indique l'excès de l'accroissement de dn sur sa diminution, sous l'influence des chocs entre molécules m et m_1 pendant le temps dt. C'est donc l'augmentation finale V_3 que subit dn par suite de ces chocs pendant dt, et l'on a

$$(112)\qquad V_3 = i_1 - \nu_1 = do \, d\omega \, dt \int\int_0^\sigma \int_0^{2\pi} (f' F'_1 - f F_1) \, g \, b \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon.$$

Il faut remarquer que, pour les chocs entièrement rasants, le point de vitesse de la molécule m peut être dans le parallélépipède $d\omega$ aussi bien avant qu'après le choc. Le nombre de ces chocs rasants est compté dans l'expression différentielle (105) et, par suite aussi, dans

l'intégrale ν_1 ; il est donc retranché de V_3, quoique le point de vitesse correspondant de la molécule m ne sorte pas du parallélépipède, mais change simplement de place à l'intérieur. D'ailleurs cela ne crée aucune erreur. Car, puisque le point de vitesse de la molécule m se trouve aussi après le choc dans l'intérieur de $d\omega$, le nombre de ces chocs entre aussi dans l'expression (110) pour i_3 et, par suite, dans i_1, et il faut l'ajouter à V_3.

Ces chocs sont simplement traités comme ceux où le point de vitesse de la molécule m, rejeté hors du parallélépipède $d\omega$ par le commencement du choc, y serait ramené par la fin. Nous pouvons, d'ailleurs, dans l'intégrale (112), effectuer l'intégration par rapport à b pour des valeurs supérieures à σ. Nous introduirons ainsi dans ν_1, et, par conséquent, nous supprimerons dans V_3 quelques passages, dans lesquels ne se produisent aucune variation de grandeur ni de direction de la vitesse de la molécule. Mais, précisément à cause de cela, leur nombre sera aussi compté dans l'expression i_1 et ajouté dans V_3. Naturellement on ne peut pas choisir autrement les limites d'intégration dans les deux expressions (107) pour ν_1 et (111) pour i_1. Mais, dans la formule (112) où $i_1 - \nu_1$ est exprimé par une intégrale unique, on peut supposer que b devienne aussi grand que l'on veut, puisque, dès qu'il dépasse σ, ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1, ζ'_1 deviennent identiques à ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1; donc $f'F'_1 = fF_1$, et la grandeur sous le signe d'intégration s'annule.

Ce que nous venons de dire est valable dans tous les cas où l'action mutuelle des molécules ne tend vers zéro que progressivement quand la distance va en croissant et qu'on ne peut, par conséquent, fixer aucune limite précise pour la sphère d'action. Dans ce cas, on peut intégrer par rapport à b de 0 à $l'\infty$ dans la formule (112) et, puisqu'on peut aussi admettre ces signes d'intégration dans les autres cas, nous les conserverons désormais. Même en supposant qu'il n'y ait aucune distance donnée pour laquelle l'action mutuelle de deux molécules devienne rigoureusement nulle, nous admettrons naturellement que cette action décroît assez vite quand la distance augmente pour qu'on puisse négliger le cas où il y aurait plus de deux molécules agissant simultanément les unes sur les autres.

Le nombre des molécules qui subissent un choc pendant dt et qui se déplacent pendant ce temps de façon que, sans le choc, elles sortiraient elles-mêmes de do, ou leur point de vitesse de $d\omega$, est naturellement encore un infiniment petit de l'ordre de dt^2.

4° L'accroissement V_4 que subit, pendant le temps dt, le nombre désigné par dn, par suite des chocs des molécules m entre elles, se

trouvera par une simple substitution dans la formule (112). On désigne maintenant respectivement par ξ_1, η_1, ζ_1 et ξ'_1, η'_1, ζ'_1, dans cette formule, les composantes de vitesse de l'autre molécule m avant et après le choc, et l'on écrit f_1 et f'_1 pour

$$f(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$$

et

$$f(x, y, z, \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t).$$

Donc

$$V_4 = do\, d\omega\, dt \int\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (f'f'_1 - ff_1)\, g\, b\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon. \tag{113}$$

Puisque, enfin, $V_1 + V_2 + V_3 + V_4$ est égal à l'augmentation finale $dn' - dn$ du nombre dn pendant le temps dt, et que cette augmentation est, d'après la formule (101), égale aussi à $\frac{\partial f}{\partial t} do\, d\omega\, dt$, on obtient pour la fonction f, en substituant toutes les valeurs et divisant par $do\, d\omega\, dt$, l'équation aux différentielles partielles suivante :

$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \\
&= \int\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (f'F'_1 - fF_1)\, g\, b\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon \\
&+ \int\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (f'f'_1 - ff_1)\, g\, b\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon.
\end{aligned}\right. \tag{114}$$

D'une façon analogue, on obtient pour la fonction F l'équation aux différentielles partielles

$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial F_1}{\partial t} + \xi_1 \frac{\partial F_1}{\partial x} + \eta_1 \frac{\partial F_1}{\partial y} + \zeta_1 \frac{\partial F_1}{\partial z} + X_1 \frac{\partial F_1}{\partial \xi_1} + Y_1 \frac{\partial F_1}{\partial \eta_1} + Z_1 \frac{\partial F_1}{\partial \zeta_1} \\
&= \int\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (f'F'_1 - fF_1)\, g\, b\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon \\
&+ \int\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (F'F'_1 - FF_1)\, g\, b\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon.
\end{aligned}\right. \tag{115}$$

Ici encore F′ est une abréviation pour $F(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t)$.

17. — Dérivée par rapport au temps de sommes étendues à toutes les molécules d'une région.

Avant d'aller plus loin, nous allons établir quelques formules nécessaires pour la théorie des gaz. Soit φ une fonction entièrement arbitraire de $x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t$. Nous appellerons *valeur de φ correspondant à une molécule quelconque au temps t* la valeur que prend cette fonction si x, y, z sont les coordonnées et ξ, η, ζ les composantes de vitesse de cette molécule au temps t.

Nous obtiendrons la somme des valeurs de φ, correspondant à toutes les molécules m qui, au temps t, sont comprises dans le parallélépipède do et ont leur point de vitesse à l'intérieur du parallélépipède $d\omega$, en multipliant φ par le nombre $f\,do\,d\omega$ de ces molécules.

Nous la désignerons par

$$\Sigma_{d\omega,do}\varphi = \varphi f\,do\,d\omega. \tag{116}$$

Choisissons de même pour le second gaz une autre fonction arbitraire Φ de $x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t$ et désignons par

$$\Sigma_{d\omega_1,do}\Phi_1 = \Phi_1 F_1\,do\,d\omega_1 \tag{117}$$

la somme des valeurs de Φ correspondant à toutes les molécules m_1 comprises dans do, et ayant leur point de vitesse dans $d\omega_1$. Φ_1 est une abréviation pour

$$\Phi(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t).$$

Laissons do constant dans ces expressions et intégrons respectivement par rapport à $d\omega$ et $d\omega_1$, pour toutes les valeurs possibles; nous obtenons les expressions

$$\Sigma_{\omega,do}\varphi = do\int \varphi f\,d\omega \quad \text{et} \quad \Sigma_{\omega_1,do}\Phi_1 = do\int \Phi_1 F_1\,d\omega_1 \tag{118}$$

qui représentent respectivement, pour le premier et le second gaz, la somme de toutes les valeurs de φ et de Φ correspondant au temps t à toutes les molécules comprises dans do, sans distinction de vitesses.

De même, en intégrant par rapport à do pour tous les éléments de volume de notre gaz, nous obtenons les expressions

$$\Sigma_{\omega,o}\varphi = \int\int \varphi f\,do\,d\omega \quad \text{et} \quad \Sigma_{\omega_1,o}\Phi_1 = \int\int \Phi_1 F_1\,do\,d\omega_1 \tag{119}$$

pour la somme de toutes les valeurs de φ et de Φ correspondant à toutes les molécules du premier ou du second gaz.

Nous allons d'abord calculer l'accroissement $\frac{\partial \Sigma_{d\omega,do}\varphi}{\partial t}dt$ que subit la somme $\Sigma_{d\omega,do}\varphi$ pendant un temps infiniment petit dt, en supposant que do et $d\omega$ restent invariables en grandeur, en forme et en position. A cause de la dernière condition, qui est exprimée par l'emploi du signe $\frac{\partial}{\partial t}$, il faut différentier seulement par rapport au temps et puisque, pendant le temps dt, φ croît de $\frac{\partial \varphi}{\partial t}dt$ et f de $\frac{\partial f}{\partial t}dt$, nous obtenons, par la formule (116),

$$\frac{\partial}{\partial t}\Sigma_{d\omega,do}\varphi = \left(f\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \varphi\frac{\partial f}{\partial t}\right) do\, d\omega.$$

En substituant ici à $\frac{\partial f}{\partial t}$ sa valeur tirée de l'égalité (114), cette expression apparaît comme une somme de cinq termes dont chacun a une signification physique particulière. Posons, en conséquence,

$$(120)\qquad \frac{\partial}{\partial t}\Sigma_{d\omega,do}\varphi = [A_1(\varphi) + A_2(\varphi) + A_3(\varphi) + A_4(\varphi) + A_5(\varphi)]\, do\, d\omega.$$

Le terme

$$(121)\qquad A_1(\varphi) = \frac{\partial \varphi}{\partial t}f$$

est introduit par suite de la présence explicite de t dans la fonction φ, le terme

$$(122)\qquad A_2(\varphi) = -\varphi\left(\xi\frac{\partial f}{\partial x} + \eta\frac{\partial f}{\partial y} + \zeta\frac{\partial f}{\partial z}\right)$$

par suite du mouvement des molécules, le terme

$$(123)\qquad A_3(\varphi) = -\varphi\left(X\frac{\partial f}{\partial \xi} + Y\frac{\partial f}{\partial \eta} + Z\frac{\partial f}{\partial \zeta}\right)$$

par suite des forces extérieures, le terme

$$(124)\qquad A_4(\varphi) = \varphi\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(f'F'_1 - fF_1)\,g\,b\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon$$

par suite des chocs entre molécules m et m_1, et le terme

$$(125)\qquad A_5(\varphi) = \varphi\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(f'f'_1 - ff_1)\,g\,b\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon$$

par suite des chocs entre molécules m.

Pour trouver $\frac{\partial \Sigma_{\omega,do}\varphi}{\partial t}$, il suffit d'intégrer $\frac{\partial \Sigma_{d\omega,do}\varphi}{\partial t}$ par rapport à $d\omega$

pour toutes les valeurs possibles. Nous écrirons de nouveau

$$(126)\qquad \frac{\partial}{\partial t}\Sigma_{\omega,do}\varphi = [B_1(\varphi)+B_2(\varphi)+B_3(\varphi)+B_4(\varphi)+B_5(\varphi)]\,do,$$

chaque terme B s'obtenant en multipliant par $d\omega = d\xi\, d\eta\, d\zeta$ le terme A de même indice et en intégrant pour toutes les variables de $-\infty$ à $+\infty$, ce que nous désignerons par un seul signe d'intégration. On a donc

$$(127)\qquad B_1(\varphi) = \int \frac{\partial \varphi}{\partial t} f\, d\omega,$$

$$(128)\qquad B_2(\varphi) = -\int \varphi \left(\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z}\right) d\omega.$$

Le troisième terme B_3, qui exprime l'augmentation résultant de l'action des forces extérieures, peut aussi se calculer d'une autre façon. Puisque nous devons comprendre dans le calcul tous les éléments $d\omega$, nous n'avons pas besoin de comparer les $f\,do\,d\omega$ molécules, dont le point de vitesse se trouve dans $d\omega$ au début du temps différentiel dt, avec celles dont le point de vitesse s'y trouve encore à la fin de ce temps.

Nous préférons plutôt suivre simplement les premières $f\,do\,d\omega$ molécules dans leur mouvement pendant le temps différentiel dt. Pour chacune d'elles, les composantes de vitesse ξ, η, ζ croissent pendant ce temps de $X\,dt$, $Y\,dt$, $Z\,dt$; donc, la valeur de φ qui leur correspond croît pour chacune d'elles, par suite de l'action des forces extérieures, de

$$(129)\qquad \left(X \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right) dt.$$

L'influence des forces extérieures consiste donc en ce que chacune de ces molécules fournit ce terme à ajouter à la somme $\Sigma_{\omega,do}\varphi$. Nous trouverons donc l'augmentation totale $B_3(\varphi)\,do\,dt$ de cette somme sous l'influence de l'action des forces extérieures en multipliant l'expression (129) par $f\,do\,d\omega$ et intégrant pour toutes les valeurs de $d\omega$, ce qui donne

$$(130)\qquad B_3(\varphi) = \int \left(X \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right) f\, d\omega.$$

D'après la méthode qui nous a servi à obtenir les expressions (127) et (128), c'est-à-dire en multipliant l'expression (123) par $d\omega$ et intégrant pour toutes les valeurs de cette différentielle, on obtient pour

cette grandenr la valeur

$$(131)\qquad B_3(\varphi) = -\int \left(X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) \varphi \, d\omega.$$

Puisque X, Y, Z ne renferment pas les variables ξ, η, ζ; puisque, de plus, $d\omega$ n'est qu'une abréviation pour $d\xi \, d\eta \, d\zeta$ et que le signe d'intégration des formules (130) et (131) indique des intégrations à faire de $-\infty$ à $+\infty$ par rapport à ξ, η, ζ, on voit facilement qu'on peut identifier les deux expressions (130) et (131) par l'intégration du premier terme à droite du signe $=$, par rapport à ξ, du second par rapport à η, du troisième par rapport à ζ. Car, pour des valeurs infinies de ξ, η ou ζ, f doit s'annuler et le produit $f\varphi$ doit aussi tendre vers la limite zéro, si $\Sigma_{\omega, do}\varphi$ a toujours un sens.

Nous allons aussi calculer directement l'accroissement $B_4(\varphi)\, do\, dt$ que subit la grandeur $\Sigma_{\omega, do}\varphi$ par suite des chocs entre une molécule m et une molécule m_1.

Nous appellerons encore *chocs de l'espèce considérée* ceux qui se produisent entre une molécule m et une molécule m_1, pendant le temps dt, dans l'élément de volume do, de façon qu'avant ce choc les variables soient comprises entre les limites (98), (102) et (104). L'effet final de chacun de ces chocs consiste en ce qu'une molécule m perd les composantes de vitesse ξ, η, ζ et prend les composantes ξ', η', ζ'. Tandis que cette molécule fournissait, avant le choc, dans $\Sigma_{\omega, do}\varphi$ le terme φ, elle fournit après lui le terme φ', φ' étant une abréviation de $\varphi(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t)$.

Chacun de ces chocs augmente donc cette somme de $\varphi' - \varphi$ et, puisque le nombre de ces chocs appelés *directs* est la grandeur ν_3 donnée par la formule (105), l'accroissement final de la somme $\Sigma_{\omega, do}\varphi$, par suite des chocs entre une molécule m et une molécule m_1, s'obtiendra en intégrant le produit $(\varphi' - \varphi)\nu_3$, où l'on considère do et dt comme constantes, pour toutes les valeurs possibles des autres différentielles. On obtient ainsi

$$(132)\qquad B_4(\varphi) = \int\int\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi' - \varphi) f F_1 \, g \, b \, d\omega \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon.$$

Mais on aurait pu aussi bien, pour calculer $B_4(\varphi)$, considérer les chocs entre molécules m et m_1 qui ont lieu pendant le temps dt dans do, de façon que, avant le choc, les variables soient comprises entre les limites (108) et (109), chocs que nous désignerons encore sous le nom d'*inverses*. Pour chacun de ceux-ci, la fonction corres-

pondant à la molécule m est, avant le choc, égale à φ' et, après, à φ. Chacun d'eux augmente ainsi la somme $\Sigma_{\omega, do}\varphi$ de $\varphi - \varphi'$; donc, tous ensemble, l'augmentent de $(\varphi - \varphi')i_3$, i_3 étant le nombre des chocs inverses donné par la formule (110).

Laissant do et dt fixes, intégrons par rapport aux autres différentielles; nous devons retrouver ainsi la grandeur $B_4(\varphi)\,do\,dt$. On a donc

$$(133)\qquad B_4(\varphi) = \iiint_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi - \varphi') f' F'_1\, g\, b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon.$$

Nous pouvons prendre pour $B_4(\varphi)$ la moyenne arithmétique des deux valeurs trouvées, ce qui donne

$$(134)\qquad B_4(\varphi) = \frac{1}{2}\iiint_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi - \varphi')(f' F'_1 - f F_1)\, g\, b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon.$$

L'intégration de la formule (124) aurait donné

$$(134^a)\qquad B_4(\varphi) = \iiint_0^\infty \int_0^{2\pi} \varphi (f' F'_1 - f F_1)\, g\, b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon.$$

On voit facilement que la possibilité de toutes ces différentes formes de $B_4(\varphi)$ résulte des deux équations

$$\Sigma\, \varphi' \nu_3 = \Sigma\, \varphi\, i_3,$$
$$\Sigma\, \varphi' i_3 = \Sigma\, \varphi \nu_3,$$

où le signe somme exprime une intégration par rapport à toutes les différentielles contenues dans i_3 ou ν_3 jusqu'à do et dt. Mais ces deux égalités ont lieu évidemment, car tous les chocs sont compris aussi bien dans la sommation de tous les ν_3 que dans celle de tous les i_3, et φ et φ' se permutent quand on met la première somme à la place de la seconde ou inversement.

En supposant dans la formule (132) ou (133) les deux molécules semblablement constituées, il vient

$$(135)\qquad B_5(\varphi) = \iiint_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi' - \varphi) f f_1\, g\, b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon$$

$$(136)\qquad = \iiint_0^\infty \int_0^{2\pi} (\varphi - \varphi') f' f'_1\, g\, b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon.$$

On peut encore remarquer ici que les deux molécules qui se heurtent jouent le même rôle, qu'on peut donc, dans chacune des

deux dernières formules, permuter les lettres affectées de l'indice 1 et celles qui n'ont pas cet indice, sans changer la valeur de $B_5(\varphi)$. En prenant chaque fois la moyenne arithmétique entre la valeur première de $B_5(\varphi)$ et celles qu'on a par permutations, il vient, d'après (135),

$$(137)\quad B_5(\varphi) = \frac{1}{2}\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\varphi'+\varphi'_1-\varphi-\varphi_1)ff_1\,g\,b\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon$$

et, d'après (136),

$$(138)\quad B_5(\varphi) = \frac{1}{2}\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi'_1)f'f'_1\,g\,b\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon.$$

La moyenne arithmétique de ces deux valeurs donne de même

$$(139)\quad B_5(\varphi) = \frac{1}{4}\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi'_1)(f'f'_1-ff_1)\,g\,b\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon.$$

On obtient le même résultat si l'on remarque que, à la suite de chacun des chocs qui satisfont aux conditions (98), (102) et (104), la valeur de φ pour une des molécules passe de φ à φ' et pour l'autre de φ_1 à φ'_1, d'où il résulte que, pour chacun de ces chocs, $\Sigma_{\omega,do}\varphi$ croît de

$$\varphi'+\varphi'_1-\varphi-\varphi_1.$$

φ_1 et φ'_1 sont des abréviations de

$$\varphi(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t) \quad \text{et} \quad \varphi(x, y, z, \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t).$$

Il se produit pendant dt un nombre

$$ff_1\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon\,dt$$

de chocs de cette espèce. Leur ensemble produit donc un accroissement

$$(\varphi'+\varphi'_1-\varphi-\varphi_1)ff_1\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon\,dt$$

pour $\Sigma_{\omega,do}\varphi$. En intégrant, par rapport à $d\omega$, $d\omega_1$, db et $d\varepsilon$, nous obtenons l'augmentation de $\Sigma_{\omega,do}\varphi$ due aux chocs entre molécules m, c'est-à-dire $B_5(\varphi)\,do\,dt$. Mais nous devons diviser le résultat par 2, car chaque choc est compté deux fois, et nous obtenons ainsi la formule (137). On serait arrivé à la formule (138) en considérant les chocs inverses.

Nous nous occuperons encore au n° 20 d'une forme spéciale de l'équation (126), correspondant au cas où l'on suppose la fonction φ indépendante du temps et des coordonnées x, y, z.

Posons encore ici

$$\frac{d}{dt}\,\Sigma_{\omega,o}\varphi = C_1(\varphi) + C_2(\varphi) + C_3(\varphi) + C_4(\varphi) + C_5(\varphi). \tag{140}$$

Puisque, dans $\Sigma_{\omega,o}\varphi$, on intègre relativement à toutes les valeurs qui se trouvent dans do et $d\omega$, cette grandeur n'est plus fonction que du temps. L'emploi de la notation $\frac{\partial}{\partial t}$ est donc superflu et nous pouvons indiquer la différentiation par la lettre ordinaire d.

On obtient chaque terme C en multipliant par do le terme B correspondant et intégrant pour tous les éléments de volume de l'espace rempli par le gaz, ou encore en multipliant le terme A de même indice par $do\,d\omega$ et intégrant par rapport à do et $d\omega$.

Puisque, maintenant, le nombre total des molécules reste invariable (il est simplement égal au nombre de molécules de notre gaz), nous pouvons calculer la somme

$$[C_1(\varphi) + C_2(\varphi) + C_3(\varphi)]\,dt$$

des accroissements dus à la présence explicite de t dans φ, au déplacement des molécules et à l'action des forces extérieures, soit, par conséquent, la somme de tous les accroissements à l'exception de ceux qui sont dus aux chocs, en suivant simplement dans leur trajet, pendant le temps dt, les $f\,do\,d\omega$ molécules qui, au temps t, se trouvent dans do et ont leur point de vitesse dans $d\omega$. Pendant ce temps, leurs coordonnées croissent de $\xi\,dt$, $\eta\,dt$, $\zeta\,dt$; leurs composantes de vitesse de $X\,dt$, $Y\,dt$, $Z\,dt$. Chacune de ces molécules fournit ainsi, dans la somme $\Sigma_{\omega,o}\varphi$, au temps t, le terme

$$\varphi(\xi, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$$

et, au temps $t + dt$, un terme supérieur de

$$dt\left(\frac{\partial\varphi}{dt} + \xi\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \eta\frac{\partial\varphi}{\partial y} + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial z} + X\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} + Y\frac{\partial\varphi}{\partial\eta} + Z\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}\right)$$

et, puisque le nombre de ces molécules est égal à $f\,do\,d\omega$, il faudra multiplier par ce nombre et, laissant dt constant, intégrer pour toutes les valeurs possibles des autres différentielles. Il vient ici, après division par dt,

$$\left\{\begin{aligned} & C_1(\varphi) + C_2(\varphi) + C_3(\varphi) \\ & \quad = \int\!\!\int f\,do\,d\omega\left(\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \xi\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \eta\frac{\partial\varphi}{\partial y} + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial z} + X\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} + Y\frac{\partial\varphi}{\partial\eta} + Z\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}\right). \end{aligned}\right. \tag{141}$$

Cette valeur représente l'augmentation de $\Sigma_{\omega,o}\varphi$ due aux trois causes indiquées, divisée par dt. Elle est encore valable si l'on suppose en mouvement les parois du récipient qui contient le gaz. Tandis que si l'on prenait simplement pour $C_2(\varphi)$ l'intégrale de la grandeur $B_2(\varphi)\,do$, il faudrait considérer la position de l'élément de volume do comme fixe. On devrait alors, si les parois étaient mobiles, ajouter des termes particuliers pour tenir compte des parties ajoutées ou enlevées pendant le temps dt au volume du gaz. Ceux-ci introduiraient l'intégrale en surface qui apparaît dans l'intégration partielle de l'expression (141) par rapport aux coordonnées.

On obtiendra les deux grandeurs $C_4(\varphi)$ et $C_5(\varphi)$ en multipliant par do les deux expressions $B_4(\varphi)$ et $B_5(\varphi)$ et en intégrant pour tous les éléments de volume de l'espace rempli par les gaz, ce qui donne

$$(142)\quad \begin{cases} C_4(\varphi) = \dfrac{1}{2}\displaystyle\iiint\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\varphi-\varphi')(f'F'_1-fF_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon, \\ C_5(\varphi) = \dfrac{1}{4}\displaystyle\iiint\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi'_1)(f'f'_1-ff_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon. \end{cases}$$

Il est possible que le mouvement des parois du vase renfermant le gaz introduise ici une augmentation due aux nouveaux éléments de volume, mais on peut la négliger, car les molécules qui subiraient des chocs dans ces nouveaux éléments de volume ne donneraient que des termes du degré de dt^2.

Les expressions des dérivées par rapport au temps des grandeurs désignées par $\Sigma_{d\omega_1,do}\Phi_1$, $\Sigma_{\omega_1,do}\Phi_1$ et $\Sigma_{\omega_1,o}\Phi_1$ seront absolument analogues et nous ne les récrirons pas ici.

Les expressions A, B, C ne sont que les accroissements de grandeurs définies dus à des causes déterminées; c'est pourquoi les meilleurs auteurs les ont exprimées en faisant précéder ces grandeurs du signe de différentiation. Maxwell écrit $\frac{\partial}{\partial t}\Sigma_{\omega,do}\varphi$, Kirchhoff $\frac{D}{Dt}\Sigma_{\omega,do}\varphi$ pour $B_5(\varphi)$, etc. C'est pourquoi, comme pour toute différentielle, la valeur de A pour une somme est la somme de ses deux valeurs pour les deux termes; ainsi

$$(143)\quad \begin{cases} A_k(\varphi+\psi) = A_k(\varphi)+A_k(\psi), \\ B_k(\varphi+\psi) = B_k(\varphi)+B_k(\psi), \\ C_k(\varphi+\psi) = C_k(\varphi)+C_k(\psi) \end{cases}$$

pour tous les indices k. Ces égalités résultent d'ailleurs aussi du fait que φ n'entre que linéairement dans toutes les intégrales A, B et C.

18. — Démonstration générale du principe de l'entropie. Calcul des égalités qui correspondent à l'état stationnaire.

Nous allons considérer le cas particulier où $\varphi = \mathrm{l}f$ et $\Phi = \mathrm{l}F$, l représentant le logarithme naturel. On a donc

$$\Sigma_{\omega,o}\varphi = \Sigma_{\omega,o}\mathrm{l}f = \int\int f\,\mathrm{l}f\,do\,d\omega,$$
$$\Sigma_{\omega_1,o}\Phi_1 = \Sigma_{\omega_1,o}\mathrm{l}F_1 = \int\int F_1\,\mathrm{l}F_1\,do\,d\omega_1,$$

et nous poserons

$$(144)\quad H = \Sigma_{\omega,o}\mathrm{l}f + \Sigma_{\omega_1,o}\mathrm{l}F_1 = \int\int f\,\mathrm{l}f\,do\,d\omega + \int\int F_1\,\mathrm{l}F_1\,do\,d\omega_1.$$

On a, d'après l'égalité (141),

$$(145)\quad \begin{cases} C_1(\mathrm{l}f) + C_2(\mathrm{l}f) + C_3(\mathrm{l}f) \\ \quad = \displaystyle\int\int do\,d\omega\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \xi\frac{\partial f}{\partial x} + \eta\frac{\partial f}{\partial y} + \zeta\frac{\partial f}{\partial z} + X\frac{\partial f}{\partial \xi} + Y\frac{\partial f}{\partial \eta} + Z\frac{\partial f}{\partial \zeta}\right). \end{cases}$$

En intégrant le cinquième terme de l'expression entre parenthèses par rapport à ξ, le sixième par rapport à η et le dernier par rapport à ζ, on a chaque fois un résultat nul, puisque X, Y, Z ne sont pas fonctions de ξ, η, ζ et que f s'annule pour les limites $(-\infty, +\infty)$. En intégrant le deuxième, le troisième et le quatrième respectivement par rapport à x, y et z, on obtient une intégrale J étendue à toute la surface du gaz. Si dS est un élément de cette surface et N la composante normale de vitesse d'une molécule m (dirigée vers le dehors), on a

$$J = \int\int dS\,d\omega\,Nf.$$

On voit facilement que $J\,dt$ représente l'excès K des molécules entrant dans toute la surface S sur celles qui en sortent, tandis que le produit de dt, par le premier terme du membre de droite de l'égalité (145)

$$dt\int\int\frac{\partial f}{\partial t}\,do\,d\omega,$$

représente l'accroissement total L que subit pendant le temps dt le nombre des molécules comprises dans cette surface S.

Il faut remarquer ici que nous n'avons pas considéré l'élément de volume do comme fixe, mais que nous l'avons fait déplacer avec les molécules. Si donc le gaz est entouré de vide, la surface S, quoique

les molécules aient des vitesses différentes en grandeur et en direction, devra toujours se déplacer avec elles. Donc, il ne doit pas entrer de molécules à travers S, ni en sortir, et $L = K = 0$. Si le gaz est entouré de parois immobiles sur lesquelles les molécules se réfléchissent comme des sphères élastiques (¹), à la place de chaque élément de volume *do*, venant s'annuler contre la paroi par suite du mouvement des molécules, se substitue un élément de volume égal et rempli de molécules semblables aux premières, mais dont la vitesse normalement à la paroi N a changé de signe. On a donc aussi $L = K = 0$.

A cause de la symétrie et de l'égale probabilité de mouvements opposés, ceci sera encore exact, dès que la paroi reste immobile, si l'on imagine tout autre mode d'action de cette paroi, pourvu qu'elle ne remue pas et qu'elle ne donne ni ne retire de force vive au gaz (²).

(¹) On voit qu'avec cette supposition le gaz ne subirait aucun frottement sur une paroi parfaitement plane se déplaçant sur elle-même.

(²) Si d'ailleurs S désigne une surface fermée arbitraire contenue dans le gaz entièrement et qui puisse s'approcher autant qu'on le veut des parois, et si l'on étend l'intégrale par rapport à *do* à tous les éléments de volume limités par cette surface, ce qui revient à intégrer par rapport à *d*S sur toute la surface elle-même, en désignant par $K'dt$ l'excès des molécules sortant pendant le temps dt de cette surface S sur celles qui y entrent, et par $L'dt$ l'accroissement du nombre des molécules qui y sont renfermées, on a toujours $K' + L' = 0$. Mais K' et L' ne sont pas identiques avec les grandeurs désignées par K et L dans le texte, puisque dans le calcul de $\frac{d}{dt}\Sigma_{\omega,o}\, l f$ nous avons suivi chaque molécule dans son parcours pendant le temps dt, que pour ces molécules nous avons pris les sommes au commencement et à la fin du temps différentiel dt, et que nous avons divisé par dt la différence de ces deux sommes. Nous supposons ainsi que les éléments de volume *do* se déplacent avec les molécules correspondantes et que ces molécules restent toujours à l'intérieur de la surface S. Ce n'est plus le cas si l'on suppose que la surface S ne se déplace pas avec les molécules. Si nous voulons avoir la somme au commencement et à la fin du temps dt, toujours pour le même élément de l'espace, $\frac{d}{dt}\Sigma_{\omega,o}\, l f$ est simplement l'intégrale par rapport à *do* et $d\omega$ de l'expression donnée par l'égalité (120), dans laquelle il faut naturellement remplacer φ par $l f$. On obtient donc, après substitution des valeurs (121) à (125),

$$(145^a)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{d}{dt}\Sigma_{\omega,o}\, l f = \int\!\!\int do\, d\omega \Big[\frac{\partial f}{\partial t} - l f\Big(\xi\frac{\partial f}{\partial x} + \eta\frac{\partial f}{\partial y} + \zeta\frac{\partial f}{\partial z} \\ + X\frac{\partial f}{\partial \xi} + Y\frac{\partial f}{\partial \eta} + Z\frac{\partial f}{\partial \zeta}\Big)\Big] + C_4(l f) + C_5(l f). \end{aligned}\right.$$

$C_4(l f) + C_5(l f)$ sont les mêmes grandeurs que précédemment. Il en est de même du premier terme de l'intégrale double, qui est le même que dans la formule (145), et égal par conséquent à K. Les trois derniers termes peuvent aussi, par des intégra-

Dans tous ces cas, $\frac{d}{dt}\Sigma_{\omega,o}\,l f$ se réduit donc aux termes correspondant aux chocs, $C_4(lf)+C_5(lf)$ et les égalités (140) et (142) donnent

$$\frac{d}{dt}\Sigma_{\omega,o}\,l f = \frac{1}{4}\int\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}[l(ff_1)-l(f'f'_1)](f'f'_1-ff_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon$$

$$+\frac{1}{2}\int\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(lf-lf')(f'F'_1-fF_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon.$$

D'une façon analogue

$$\frac{d}{dt}\Sigma_{\omega_1,o}\,l F_1 = \frac{1}{4}\int\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}[l(FF_1)-l(F'F'_1)](F'F'_1-FF_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon$$

$$+\frac{1}{2}\int\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(lF_1-lF'_1)(f'F'_1-fF_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon.$$

---

tions partielles par rapport à ξ, η, ζ, être mis sous la forme qu'ont les termes correspondants de l'égalité (145).

Par intégration directe du cinquième par rapport à ξ, du sixième par rapport à η, du septième par rapport à ζ, on peut les réduire à zéro, car $f\,l\,f$ s'annule pour ξ, η ou ζ infini, puisque $\int_{-\infty}^{+\infty} f\,d\xi$ est infini. A cause de l'égalité $d(f\,lf-f)=lf\,df$, la somme des deuxième, troisième et quatrième termes de l'intégrale double (145[a]) fournit par intégration respectivement à x, y et z les deux intégrales superficielles $\int\int do\,dS\,fN$, $\int\int do\,dS\,Nf\,lf$, étendues toutes deux à la surface S, qui est supposée fixe maintenant. La première est la grandeur désignée plus haut par K; quant à la seconde, après qu'on l'a multipliée par dt, elle représente, d'après la définition (144) de la grandeur H, l'augmentation de cette grandeur due au mouvement des molécules et apportée par celles qui entrent dans la surface S en excès sur celles qui en sortent pendant le temps dt. Il peut ainsi se produire à l'intérieur du gaz une création de la grandeur H aussi petite que dans le cas traité dans le texte. La quantité totale de la grandeur H contenue à l'intérieur de la surface S ne peut donc croître que d'une valeur inférieure ou tout au plus égale à la quantité de cette grandeur, qui est apportée du dehors à l'intérieur de S.

La grandeur $-$H, qui est proportionnelle à l'entropie, ne pourra jamais changer quand les mouvements visibles seront modifiés par des forces extérieures, ni quand leur direction changera, ni quand ils se transmettront à d'autres masses, mais seulement s'il se produit un mouvement moléculaire nouveau par suite de chocs. Même si au début un récipient était rempli moitié d'un gaz, moitié d'un autre, l'entropie ne changerait pas, par suite du mélange que déterminerait le mouvement de progression des molécules. Il est vrai que, quoique l'état du mélange puisse alors être regardé comme vraisemblable, la répartition des vitesses ne serait pas la plus probable, car chaque gaz prendrait alors un mouvement moyen dans une direction déterminée. Ainsi, dès que les chocs modifieraient ce mouvement moyen (qui se transformerait en mouvement sans organisation moléculaire), H décroîtrait, et l'entropie croîtrait par conséquent.

Donc, d'après l'égalité (144),

$$(146)\quad \left\{\begin{aligned}\frac{dH}{dt} = &-\frac{1}{4}\int\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}[l(ff_1)-l(f'f'_1)](ff_1-f'f'_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon\\ &-\frac{1}{4}\int\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}[l(FF_1)-l(F'F'_1)](FF_1-F'F'_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon\\ &-\frac{1}{2}\int\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}[l(fF_1)-l(f'F'_1)](fF_1-f'F'_1)\,g\,b\,do\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon.\end{aligned}\right.$$

Comme les intégrales de la formule (33), celles-ci sont aussi des sommes de termes qui ne peuvent être négatifs. H ne peut donc jamais croître. Nous aurions pu conduire cette démonstration de la même façon, en supposant que nous ayons un nombre arbitraire de gaz soumis à l'action de forces extérieures quelconques et dont la répartition initiale, arbitraire également, ne comportait aucune organisation moléculaire. On démontre donc ainsi pour un gaz monoatomique, comme on l'avait seulement annoncé à la fin du n° 8, la proposition de Clausius-Gibbs que, à volume constant, et quand aucune énergie n'est fournie, la quantité H ne peut que décroître.

La grandeur $\frac{dH}{dt}$ ne peut s'annuler que lorsque s'annulent les grandeurs placées dans toutes les intégrales sous le signe d'intégration. Mais, pour l'état final stationnaire que prend le mélange gazeux auprès des parois absolument immobiles du récipient, il est impossible que H décroisse toujours, car toutes les quantités finissent par devenir constantes. Donc la grandeur placée sous le signe d'intégration de la formule (146) doit s'annuler pour toutes les valeurs des variables, c'est-à-dire que, pour tous les chocs possibles, on doit avoir

$$(147)\qquad ff_1 = f'f'_1,\qquad FF_1 = F'F'_1,\qquad fF_1 = f'F'_1.$$

Pour l'état d'équilibre, les fonctions ne peuvent naturellement plus contenir la variable t; mais nous n'introduirons cette condition que plus tard et, provisoirement, nous allons rechercher toutes les solutions des équations (147), en supposant qu'elles renferment encore le temps.

Traitons d'abord la dernière de ces équations en y considérant x, y, z, t comme constantes, et cherchons provisoirement à exprimer seulement que les fonctions f et F sont indépendantes des variables ξ, η et ζ. Posons encore

$$\varphi = lf(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t),\qquad \varphi' = lf(x, y, z, \xi', \eta', \zeta', t),$$
$$\Phi_1 = lF(x, y, z, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, t),\qquad \Phi'_1 = lF(x, y, z, \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, t);$$

la dernière des équations (147) devient alors

$$(148) \qquad \varphi + \Phi_1 - \varphi' - \Phi'_1 = 0.$$

Au moment de chaque choc, les équations de la force vive et du centre de gravité doivent rester vérifiées dans tous les cas. On a donc toujours

$$(149) \quad \begin{cases} m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + m_1(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) \\ - m(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2) - m_1(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) = 0, \\ m\xi + m_1\xi_1 - m\xi' - m_1\xi'_1 = 0, \\ m\eta + m_1\eta_1 - m\eta' - m_1\eta'_1 = 0, \\ m\zeta + m_1\zeta_1 - m\zeta' - m_1\zeta'_1 = 0. \end{cases}$$

On peut évidemment donner à chacune des huit variables ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, b et ε une infinité de valeurs indépendantes des autres; ce sont des variables indépendantes. Les six grandeurs ξ', η', ζ', ξ'_1, η'_1 et ζ'_1 seront exprimées par six équations en fonction des précédentes.

Toutes les égalités existant entre les douze variables

$$(150) \qquad \xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$$

ne peuvent provenir que de l'élimination de b et ε entre ces six équations. Mais cette élimination ne peut donner que quatre équations : il en résulte que les quatre relations (149) sont les seules possibles entre ces douze variables. Les égalités (147) et (148) doivent ainsi avoir lieu pour toutes les valeurs de ces douze variables satisfaisant aux quatre conditions (149). Remarquons encore que ces conditions sont entièrement symétriques par rapport aux trois axes de coordonnées et que l'on peut ainsi faire une permutation circulaire des coordonnées dans toute égalité qui en résulte sans qu'elle cesse d'être vérifiée.

Nous pouvons trouver une relation entre les douze différentielles des douze grandeurs (150), par la méthode connue des coefficients indéterminés, en ajoutant à la différentielle totale de l'égalité (148) celles des quatre égalités (149) multipliées par quatre facteurs différents A, B, C, D. On pourra choisir ces facteurs de façon à annuler les coefficients des diverses différentielles. Nous obtenons ainsi

$$\begin{aligned} & d\xi\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} + 2m\,\mathrm{A}\xi + m\,\mathrm{B}\right) + d\eta\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\eta} + 2m\,\mathrm{A}\eta + m\,\mathrm{C}\right) + \ldots \\ & + d\xi_1\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial\xi_1} + 2m_1\mathrm{A}\xi_1 + m_1\mathrm{B}\right) + \ldots \\ & - d\xi'\left(\frac{\partial\varphi'}{\partial\xi'} + 2m\,\mathrm{A}\xi' + m\,\mathrm{B}\right) + \ldots \\ & - d\xi'_1\left(\frac{\partial\Phi'_1}{\partial\xi'_1} + 2m_1\mathrm{A}\xi'_1 + m_1\mathrm{B}\right) + \ldots = 0. \end{aligned}$$

Pour un choix convenable des quatre facteurs, les coefficients des douze différentielles s'annulent; il vient donc

$$\frac{1}{m}\frac{d\varphi}{d\xi}+2A\xi+B=\frac{1}{m_1}\frac{d\Phi_1}{d\xi_1}+2A\xi_1+B=0$$

ou

$$\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}-\frac{1}{m_1}\frac{\partial\Phi_1}{\partial\xi_1}=2A(\xi_1-\xi).$$

On a de même

$$\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}-\frac{1}{m_1}\frac{\partial\Phi_1}{\partial\eta_1}=2A(\eta_1-\eta).$$

L'élimination de A, qui ne peut être nul en tant que facteur indéterminé, donne

$$(151)\qquad \left(\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}-\frac{1}{m_1}\frac{\partial\Phi_1}{\partial\xi_1}\right)(\eta_1-\eta)=\left(\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}-\frac{1}{m_1}\frac{\partial\Phi_1}{\partial\eta_1}\right)(\xi_1-\xi).$$

En dehors des variables x, y, z, t que nous avons toujours considérées comme constantes, cette équation ne contient que les six variables entièrement indépendantes ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1. En prenant sa différentielle par rapport à ζ, il vient

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi\,\partial\zeta}(\eta_1-\eta)=\frac{\partial^2\varphi}{\partial\eta\,\partial\zeta}(\xi_1-\xi).$$

En prenant de nouveau la différentielle partielle par rapport à η_1, il vient

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi\,\partial\zeta}=0.$$

La différentielle par rapport à ξ_1,

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\eta\,\partial\zeta}=0,$$

et, par permutation circulaire,

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi\,\partial\eta}=0.$$

Ces égalités expriment, comme on le sait, que φ doit être la somme de trois termes dont le premier ne contient que ξ, le deuxième η, le troisième ζ.

On trouverait d'une façon analogue, pour la fonction Φ,

$$(152)\qquad \frac{\partial^2\Phi_1}{\partial\xi_1\,\partial\eta_1}=\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial\xi_1\,\partial\zeta_1}=\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial\eta_1\,\partial\zeta_1}=0.$$

La différentiation de l'égalité (151), par rapport à ξ, donne encore

$$(153)\qquad \frac{1}{m}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2}(\eta_1-\eta) = -\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}+\frac{1}{m_1}\frac{\partial\Phi_1}{\partial\eta_1},$$

puisque

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi\,\partial\eta} = 0.$$

D'ailleurs, en différentiant l'égalité (153) par rapport à η_1 de nouveau, on a

$$\frac{1}{m}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2} = \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial\eta_1^2}.$$

Puisque dans les deux expressions du premier et du second membre entrent des variables absolument différentes, elles ne peuvent être égales que si elles sont toutes deux indépendantes de toutes les variables, et égales, par conséquent, à une grandeur indépendante de ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1.

Puisque les axes des y et des z sont, dans les équations à résoudre, représentés d'une façon entièrement semblable, on aurait aussi bien pu démontrer que

$$\frac{1}{m}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2} = \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial\zeta_1^2},$$

ou aussi que cette dernière expression doit être égale à

$$\frac{1}{m}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\eta^2}.$$

Toutes ces dérivées secondes sont donc égales à une seule et même grandeur $-2h$ indépendante de ξ, η, ζ, ξ_1, η_1 et ζ_1. On tire facilement de toutes ces égalités cette conséquence que φ doit être égal à $-hm(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)$, plus une fonction linéaire de ξ, η, ζ. On peut, sans restreindre la généralité du cas étudié, écrire cette dernière sous une forme telle que l'on ait

$$\varphi = -hm[(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2]+lf_0,$$

où u, v, w et f_0 sont les nouvelles constantes, qui peuvent d'ailleurs encore naturellement, comme h, être des fonctions de x, y, z, t. De là résulte encore

$$(154)\qquad f = f_0\,e^{-hm[(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2]},$$

et, de même, on obtiendrait

$$(155)\qquad F = F_0\,e^{-hm[(\xi-u_1)^2+(\eta-v_1)^2+(\zeta-w_1)^2]}.$$

Les fonctions f et F doivent avoir cette forme dans tous les cas où les trois égalités (147) sont satisfaites pour toutes les valeurs des variables. On voit facilement aussi qu'inversement, si f et F ont cette forme, les égalités (147) sont satisfaites en fait si l'on suppose seulement $u_1 = u$, $v_1 = v$, $w_1 = w$. En dehors de cela, les grandeurs f_0, F_0, u, v, w peuvent être des fonctions arbitraires de x, y, z et t.

Pour déterminer ces fonctions, on doit encore remarquer que les deux égalités

$$(156) \qquad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi\frac{\partial f}{\partial x} + \eta\frac{\partial f}{\partial y} + \zeta\frac{\partial f}{\partial z} + X\frac{\partial f}{\partial \xi} + Y\frac{\partial f}{\partial \eta} + Z\frac{\partial f}{\partial \zeta} = 0$$

et

$$(157) \qquad \frac{\partial F}{\partial t} + \xi\frac{\partial F}{\partial x} + \eta\frac{\partial F}{\partial y} + \zeta\frac{\partial F}{\partial z} + X_1\frac{\partial F}{\partial \xi} + Y_1\frac{\partial F}{\partial \eta} + Z_1\frac{\partial F}{\partial \zeta} = 0$$

sont satisfaites, car c'est à cela que se réduisent les égalités (114) et (115), puisque leur second membre s'annule.

Le nombre des molécules m qui, au temps t, se trouvent dans do et ont leur point de vitesse dans $d\omega$ est

$$f\,do\,d\omega = f_0\,do\,e^{-hm[(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2]}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta.$$

Si nous posons

$$(158) \qquad \xi = \mathfrak{x} + u, \qquad \eta = \mathfrak{y} + v, \qquad \zeta = \mathfrak{z} + w,$$

nous obtenons ainsi précisément la formule (36), avec cette seule différence qu'on a $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ à la place de ξ, η, ζ.

On voit ainsi que toutes les considérations qui se rattachent à la formule (36) peuvent se répéter ici, en remarquant seulement que toutes les molécules ont, indépendamment du mouvement représenté par cette formule, un mouvement de progression commun dont les composantes de vitesse sont u, v, w. Si $u = u_1$, $v = v_1$, $w = w_1$, ce sont les composantes de la vitesse apparente avec laquelle se déplace l'ensemble du gaz qui se trouve dans do. Si u, v, w étaient respectivement différents de u_1, v_1, w_1, ce seraient les composantes de la vitesse avec laquelle l'ensemble des molécules du premier gaz semblerait se déplacer à travers la masse du second.

On peut aussi concevoir cela de la façon suivante :

Le nombre des molécules m qui se trouvent dans do au temps t est

$$dn = do\int f\,d\omega = do\,f_0\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm[(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2]}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta.$$

La substitution (158) donne

$$(159)\qquad dn = do\, f_0 \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm(\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2)}\, d\mathfrak{x}\, d\mathfrak{y}\, d\mathfrak{z} = do\, f_0 \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}}.$$

En multipliant par m et divisant par do, on obtient la densité partielle du premier gaz

$$(160)\qquad \rho = f_0 \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m}}.$$

La valeur moyenne $\bar{\xi}$ des composantes de vitesse suivant l'axe des abscisses, pour toutes les molécules m placées à l'intérieur de do, est

$$(161)\qquad \bar{\xi} = \frac{\int \xi f\, d\omega}{\int f\, d\omega}.$$

C'est évidemment aussi la composante, suivant l'axe des x, de la vitesse du centre de gravité de la masse du premier gaz qui se trouve à l'intérieur de do. Si un élément de surface parallèle au plan des yz se déplaçait dans le sens des abscisses avec cette vitesse, il serait traversé par autant de molécules dans un sens que dans l'autre, comme cela résulte immédiatement de la notion de vitesse moyenne. On peut donc désigner aussi $\bar{\xi}$ comme étant la vitesse avec laquelle la masse du premier gaz renfermée dans do se déplace dans le sens des abscisses.

Par la substitution (158) le numérateur de l'expression (161) devient

$$f_0 \iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{x}\, e^{-hm(\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2)}\, d\mathfrak{x}\, d\mathfrak{y}\, d\mathfrak{z} + f_0\, u \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm(\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2)}\, d\mathfrak{x}\, d\mathfrak{y}\, d\mathfrak{z}.$$

On voit immédiatement que le premier terme s'annule et que le second se réduit à $u\, dn$. Donc

$$(162)\qquad u = \bar{\xi}.$$

Puisque $\mathfrak{x}$ est la vitesse relative d'une molécule gazeuse par rapport à un élément de surface se déplaçant avec la surface u, et f une fonction directe de $\mathfrak{x}$, on voit qu'à travers chaque élément plan perpendiculaire à l'axe des x il pénètre en moyenne autant de molécules du premier gaz par une face que par l'autre.

19. — Aérostatique. — Entropie d'un gaz pesant qui se déplace en satisfaisant aux égalités (147).

L'équation (156) admet encore, après substitution de la valeur (154), beaucoup de solutions dont une au moins doit fournir l'état d'équilibre d'une masse gazeuse qui se trouve sous l'influence des forces extérieures données, dans un récipient immobile, après cessation de tout échange de chaleur et de toute diffusion. Les parois de ce récipient remplissent les conditions indiquées dans l'étude de l'égalité (146), c'est-à-dire ne lui donnent ni ne lui ôtent de chaleur d'une façon permanente. C'est cette solution que nous chercherons tout d'abord.

Il est évident que pour celle-ci aucune des grandeurs considérées ne peut être fonction du temps.

De plus, on doit avoir $u = v = w = u_1 = v_1 = w_1 = 0$. On aura donc, d'après les égalités (154) et (155),

$$(163) \qquad f = f_0 e^{-hm(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}, \qquad F = F_0 e^{-hm_1(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)},$$

où f_0, F_0 et h peuvent être encore fonctions des coordonnées.

En substituant ces valeurs dans l'égalité (156), il vient

$$-m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\left(\xi\frac{\partial h}{\partial x}+\eta\frac{\partial h}{\partial y}+\zeta\frac{\partial h}{\partial z}\right)$$
$$+\xi\left(\frac{\partial f_0}{\partial x}-2hmf_0\mathrm{X}\right)+\eta\left(\frac{\partial f_0}{\partial y}-2hmf_0\mathrm{Y}\right)+\zeta\left(\frac{\partial f_0}{\partial z}-2hmf_0\mathrm{Z}\right)=0.$$

Puisque ceci doit avoir lieu pour toute valeur de ξ, η, ζ, il en résulte

$$\frac{\partial h}{\partial x}=\frac{\partial h}{\partial y}=\frac{\partial h}{\partial z}=0.$$

h doit donc être une grandeur constante dans tout l'espace.

De plus, les coefficients de ξ, η, ζ doivent s'annuler séparément dans les termes suivants. Ceci ne peut avoir lieu que si X, Y, Z sont les seules dérivées partielles d'une seule et même fonction $-\chi$ par rapport aux coordonnées. Si cette condition n'est pas remplie, le gaz ne peut pas rester au repos. Si elle est remplie,

$$(164) \qquad f_0 = a\, e^{-2hm\chi},$$

a étant une constante numérique. Puisque, dans chaque élément de

volume do, la grandeur f_0 est constante, la formule (163) est constituée d'une façon absolument semblable à la formule (36). La répartition des vitesses est ainsi exactement la même que si un des gaz existait seul dans le récipient et si aucune force extérieure n'intervenait pour modifier sa pression partielle. En particulier, chaque direction de l'espace reste aussi vraisemblable pour la direction du mouvement d'une molécule, malgré l'action des forces extérieures. Puisque le problème pour lequel on a établi les égalités du commencement du n° 7 n'est qu'un cas particulier de celui qui nous occupe, l'hypothèse, simplement admise jusqu'ici, que toutes les directions de l'espace doivent être aussi vraisemblables pour le mouvement d'une molécule, se trouve maintenant démontrée par surcroît. Par suite de la similitude de forme des deux égalités, on peut, pour chaque élément de volume, admettre les égalités établies au n° 7 et en appliquer les conclusions. Ainsi, conformément à la formule (44), le carré moyen de la vitesse d'une molécule m

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2hm},$$

c'est-à-dire que l'action des forces extérieures ne modifie pas la valeur de la force vive moyenne de chaque molécule; car, pour le second gaz, on a aussi

$$\overline{c_1^2} = \frac{3}{2hm_1},$$

et la constante h doit être la même pour les deux gaz.

Soient ρ la densité partielle du premier gaz dans l'élément de volume do; p la pression partielle que ce gaz exercerait sur l'unité de paroi en supposant qu'il conserve la constitution qu'il a dans l'élément de volume do; d'après les formules (160) et (164) on a

$$(165) \qquad \rho = a\sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m}}\, e^{-2hm\chi}.$$

Puisque, de plus, $\frac{dn}{do}$ est le nombre des molécules par unité de volume, on a, d'après la formule (6),

$$(166) \qquad p = \frac{m\overline{c^2}}{3}\frac{dn}{do} = \frac{\rho\overline{c^2}}{3} = \frac{\rho}{2hm}.$$

Donc $\frac{p}{\rho}$ a la même valeur en tous les points du gaz.

Puisque, dans chaque élément de volume, le gaz a exactement même constitution que si, gardant même densité partielle et même énergie, il n'était soumis à aucune force extérieure, on a, comme dans le dernier cas,

$$\frac{p}{\rho} = r\mathrm{T}.$$

La constante gazeuse r est, comme plus haut (p. 51 et 53), égale à

$$\frac{1}{2hm\mathrm{T}}.$$

Puisque, de plus, $\frac{p}{\rho}$ a la même valeur en tous les points et est égal à $r\mathrm{T}$, la température T est aussi partout la même, malgré l'action des forces extérieures.

Pour la seconde espèce de gaz, on trouve une valeur absolument indépendante de l'existence de la première,

$$\mathrm{F}_0 = \mathrm{A}e^{-2hm_1\chi_1},$$

où

$$\chi_1 = -\int(\mathrm{X}_1\,dx + \mathrm{Y}_1\,dy + \mathrm{Z}_1\,dz).$$

Les deux gaz, dans le cas de l'équilibre, ne se troublent donc pas l'un l'autre. Ainsi, dans le cas de repos complet et d'équilibre calorifique parfait, chacun des éléments de l'air formerait une atmosphère constituée suivant les mêmes lois que s'il était seul; les gaz devraient seulement avoir tous la même température.

D'après la formule (165),

$$(167)\qquad \rho = \rho_0\,e^{-2hm(\chi-\chi_0)} = \rho_0\,e^{\frac{\chi_0-\chi}{r\mathrm{T}}},$$

et, d'après (166),

$$(168)\qquad p = p_0\,e^{\frac{\chi_0-\chi}{r\mathrm{T}}}.$$

p, ρ et χ sont ici les valeurs des grandeurs correspondantes en un point quelconque de coordonnées x, y, z, et p_0, ρ_0, χ_0 leur valeur en un certain autre point de coordonnées x_0, y_0, z_0. Ce sont les formules connues d'aérostatique (mesure des hauteurs barométriques).

Nous allons encore considérer maintenant, comme l'a fait M. Bryan, un cas particulier qui n'est pas réalisé dans la nature, il est vrai, mais qui est intéressant au point de vue théorique. Supposons le récipient renfermant les deux gaz séparé en deux parties (une à gauche T_1 et une à droite) par une surface arbitraire S_1. A droite de cette sur-

face S_1 s'en trouve une seconde S_2, qui en est très voisine en tous ses points. Soient τ l'espace compris dans le récipient entre S_1 et S_2, et T_2 ce qui reste à droite de S_2. Supposons que χ soit constamment égal à zéro dans tout l'espace T_1 et qu'il prenne, entre S_1 et S_2, des valeurs positives qui croissent indéfiniment quand on s'approche de S_2. Cela revient à dire qu'aucune force n'agit dans l'espace T_1 sur les molécules m, mais qu'à l'intérieur de τ existent des forces qui les poussent de S_2 vers S_1, et dont la valeur croît dans le voisinage de S_2 au delà de toute limite. Inversement, on supposera que dans T_2 il n'y ait aucune force agissant sur les molécules m_1, mais que dans l'espace τ celles-ci sont poussées de S_1 vers S_2 par des forces devenant infinies au voisinage immédiat de S_1, c'est-à-dire que χ_1 est nul dans T_2, positif dans τ, et au voisinage de S_1 tend vers l'∞. S'il n'y a au début aucune molécule m dans T_2, il n'y en aura jamais; s'il s'en trouve au contraire, comme aucune force extérieure ne doit s'exercer sur elles, toute molécule m qui atteint la surface S_2 est projetée vers T_1 et ne peut plus revenir.

Nous pouvons donc admettre, dans tous les cas, que l'espace T_2 ne renferme aucune molécule m, et de même que T_1 ne renferme pas de molécule m_1. Cela résulte aussi de la formule, car on a

$$f = a e^{-hm(c^2+2\chi)}, \qquad F = A e^{-hm_1(c_1^2+2\chi_1)}.$$

Dans l'espace T_1, on a

$$\chi_1 = \infty,$$

donc

$$F = 0,$$

et, dans l'espace T_2,

$$\chi = \infty,$$

donc

$$f = 0.$$

La formule (167), quand χ est infini, donne aussi pour la densité partielle la valeur zéro. Donc, dans les deux espaces T_1 et T_2, chacun des gaz se trouve seul; ils ne sont mélangés que dans l'espace τ, où χ et χ_1 sont finis. Notre formule ne nous indique un équilibre de température qui si la constante h a la même valeur pour les deux gaz, ce qui signifie, d'après la formule (44), que la force vive moyenne d'une molécule doit être la même pour tous deux. C'est exactement la condition d'équilibre de température que nous avions trouvée pour deux gaz mélangés. Les conditions mécaniques que nous venons de discuter ne sont pas les mêmes, il est vrai, que pour deux gaz séparés par une

paroi solide permettant les échanges de chaleur; cependant elles présentent avec celles-ci une certaine analogie.

Nous pourrions encore imaginer une troisième surface S_3 placée à droite de S_2 et voisine de celle-ci en tous ses points. En choisissant χ convenablement pour trois gaz différents, on pourrait arriver à avoir toutes les molécules du premier à gauche de S_2, celle du deuxième à droite de S_2, celle du troisième entre S_1 et S_3. Les gaz sont donc purs à gauche de S_1 et à droite de S_3, tandis que le troisième gaz permet l'échange de la chaleur; donc l'égalité de force vive moyenne est encore la condition d'équilibre de température pour les trois gaz.

L'expérience montre que les conditions d'équilibre de température de deux corps sont indépendantes de la nature du corps à travers lequel se fait l'échange de chaleur. On doit donc regarder comme très vraisemblable la supposition, faite au n° 7, que, lorsque les échanges se font de toute autre façon que dans le cas considéré alors, par exemple à travers une paroi solide séparant les gaz, l'égalité de force vive moyenne d'une molécule est encore la condition de l'équilibre de température.

La solution des équations (156) et (157) trouvée dans ce paragraphe est la seule possible, au cas où

$$u = v = w = u_1 = v_1 = w_1 = 0,$$

et où tout est indépendant du temps. Mais, si l'on suppose ces grandeurs différentes de zéro, ces équations admettent beaucoup d'autres solutions qui correspondent toutes à des mouvements dans lesquels H ne décroît pas et où l'entropie totale n'augmente pas. La plus simple s'obtient en posant

$$u = u_1, \qquad v = v_1, \qquad w = w_1,$$

ces trois grandeurs étant égales à trois constantes arbitraires. Cela correspond au cas d'un mélange gazeux se déplaçant avec une vitesse constante suivant une direction constante dans l'espace. Mais il y aurait encore beaucoup d'autres solutions. Ainsi, on voit que, si le récipient est une surface de révolution absolument lisse sur laquelle les molécules se réfléchissent comme des balles parfaitement élastiques,

$$\frac{d}{dt}\Sigma_{\omega,o}\, lf$$

se réduit également à

$$C_4(lf) + C_5(lf).$$

Car il n'y a encore passage de l'entropie ni en dehors du gaz, ni en

dedans. Pour l'état stationnaire $\frac{dH}{dt}$ doit être nul, donc l'égalité (147) et aussi les égalités (156) et (157) doivent avoir lieu. Un tel état stationnaire revient à ce qui aurait lieu si la masse gazeuse tournait, comme un corps rigide, d'un mouvement uniforme autour de l'axe de rotation de l'enveloppe. Cet état doit donc aussi être obtenu par les formules (154) et (155). Si l'axe de rotation est l'axe des z, on a donc, dans ce cas,

$$u = u_1 = -by, \qquad v = v_1 = +bx, \qquad w = w_1 = 0.$$

On peut donc réaliser les deux égalités (156) et (157); f_0 et F_0 deviennent fonctions de $\sqrt{x^2+y^2}$ et expriment les différences de densité produites dans le gaz par la force centrifuge. Sur les autres solutions de ces équations, dans lesquelles t peut aussi entrer explicitement, on peut voir le tome LXXIV des *Sitzungsber. d. Wien. Akad.*, p. 531 (1876). On peut remarquer en particulier la solution dans laquelle un gaz s'écarte à partir d'un centre en se dirigeant également dans toutes les directions, de façon qu'il ne se produise aucun frottement et que la température, quoique diminuant d'une façon continue (en fonction du temps) à cause de l'expansion, décroisse sensiblement de la même quantité en tous les points de l'espace au même moment, de façon qu'il n'y ait aucune conductibilité de la chaleur.

Nous n'insisterons pas davantage sur ce sujet et nous nous contenterons de rechercher la valeur que prend la grandeur H dans tous ces cas.

Désignons par H′ le terme qui, dans l'expression de H donnée par l'égalité (144), correspond au premier gaz; c'est

$$H' = \int\int do\, d\omega\, f\, l f.$$

Dans tous les cas où les égalités (147) subsistent, f est donné par l'équation (154). Si l'on y pose, en vertu de l'égalité (160),

$$\rho = f_0 \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m}},$$

on obtient

$$f = \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}}\, \rho\, e^{-hm[(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2]}.$$

L'intégration par rapport à $d\omega = d\xi\, d\eta\, d\zeta$ peut être faite comme

avant; elle doit s'étendre pour ξ, η et ζ de $-\infty$ à $+\infty$, et l'on obtient ainsi

$$H' = \int do f_0 \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}} \left[l\left(\rho \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}}\right) - \frac{3}{2} \right],$$

ou, d'après l'égalité (159),

(169) $$H' = \int dn \left[l\left(\rho \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}}\right) - \frac{3}{2} \right].$$

D'ailleurs $m\,dn = dm$ est la masse totale du premier gaz renfermée dans l'élément de volume.

Multiplions donc l'équation (169) par la masse M d'une molécule du gaz type (l'hydrogène), puis par la constante gazeuse R de ce gaz et enfin par -1, et désignons encore par $\mu = \frac{m}{M}$ le poids moléculaire de notre gaz par rapport à l'hydrogène; il vient

$$-\text{MRH}' = -\int \frac{R\,dm}{\mu} \left[l\left(\rho \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}}\right) - \frac{3}{2} \right].$$

Puisque, d'après les égalités (44) et (51^a),

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2hm} = \frac{3R}{\mu} T,$$

on a

$$l\left(\rho \sqrt{\frac{h^3 m}{\pi^3}}\right) = l\left(\rho T^{-\frac{3}{2}}\right) + l\sqrt{\frac{m}{8\pi^3 M^3 R^3}};$$

mais le dernier logarithme est une constante. De plus,

$$\int \frac{R\,dm}{\mu} = \frac{Rm}{\mu}$$

en est aussi une dans tous les cas. En réunissant toutes ces constantes, il vient

(170) $$-\text{MRH}' = \int \frac{R\,dm}{\mu}\, l\left(\rho^{-1} T^{\frac{3}{2}}\right) + \text{const.}$$

Mais, d'après la formule (58), ceci est exactement la somme des entropies de toutes les masses dm contenues dans les éléments de volume, c'est-à-dire l'entropie totale du premier gaz, et l'on voit, d'après la formule (144), que dans un mélange gazeux les entropies des deux parties s'ajoutent simplement. Un mouvement de progression du gaz sera sans influence sur l'entropie, de même que l'action de forces extérieures, tant que les égalités (147) seront valables,

c'est-à-dire que la répartition des vitesses dans chaque élément de volume sera donnée par les formules (154) et (155). On achève de démontrer ici en même temps, ce qui ne l'avait été qu'incomplètement au n° 8, que la grandeur désignée par H est identique à l'entropie, si ce n'est qu'on doit la multiplier par un facteur — RM égal pour tous les gaz et lui ajouter une constante.

20. — Forme générale des équations hydrodynamiques.

Avant de considérer de nouveaux cas particuliers, nous allons établir encore quelques formules générales. Puisque u, v, w sont les composantes de la vitesse avec laquelle la masse du premier gaz se déplace dans son ensemble, on voit facilement, comme on l'a déjà fait, que, pendant le temps dt, il pénètre respectivement à travers les deux faces du parallélépipède élémentaire $dx\,dy\,dz$ perpendiculaire à l'axe des abscisses des masses de gaz égales à

$$\rho u\,dy\,dz\,dt$$

et

$$-\left[\rho u + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x}dx\right]dy\,dz\,dt.$$

Leur somme augmentée des sommes analogues correspondant aux autres faces est égale à l'accroissement total

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}dx\,dy\,dz\,dt$$

de la masse du premier gaz contenue dans le parallélépipède; d'où il résulte que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0. \tag{171}$$

C'est l'équation connue de continuité. Si l'on imagine qu'un parallélépipède $do = dx\,dy\,dz$ se déplace dans l'espace avec une vitesse de composantes u, v, w, les coordonnées des molécules qu'il renferme croissent en moyenne de $u\,dt$, $v\,dt$, $w\,dt$.

Leur accélération moyenne est donc

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}.$$

Si donc

$$\Sigma m = \rho\,dx\,dy\,dz$$

est la masse totale de ces molécules, leur quantité de mouvement comptée suivant l'axe des abscisses augmente en tout de

$$(172) \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right)\rho\, dx\, dy\, dz.$$

Cet accroissement de la quantité de mouvement est due en partie aux forces extérieures qui s'exercent sur la masse totale Σm, et dont les composantes sont

$$X\Sigma m, \qquad Y\Sigma m, \qquad Z\Sigma m.$$

S'il n'y a qu'une espèce de gaz, la quantité de mouvement totale ne changera pas au moment d'un choc, à cause de la conservation du mouvement du centre de gravité; mais elle sera modifiée par l'entrée des molécules dans do ou leur sortie hors de cet élément.

Désignons encore par ξ, η, ζ les composantes de vitesse d'une certaine molécule et posons de nouveau [égalité (158)]

$$\xi = u + \mathfrak{x}, \qquad \eta = v + \mathfrak{y}, \qquad \zeta = w + \mathfrak{z},$$

$\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ sont alors les composantes de la vitesse relative de cette molécule par rapport à l'élément de volume do. Si, de plus, il y a par unité de volume $f\,d\omega$ molécules dont le point de vitesse est à l'intérieur de $d\omega$, il entre pendant le temps dt, à travers la face gauche du parallélépipède do tournée vers les abscisses négatives, un nombre égal à

$$\mathfrak{x} f\, d\omega\, dt\, dy\, dz$$

de molécules dont le point de vitesse est à l'intérieur de $d\omega$; elles apportent dans ce parallélépipède la quantité de mouvement

$$m\mathfrak{x}(u + \mathfrak{x}) f\, d\omega\, dt\, dy\, dz.$$

D'ailleurs, comme $\xi = \overline{\xi} + \mathfrak{x}$,

$$\overline{\mathfrak{x}} = \frac{\int \mathfrak{x} f\, d\omega}{\int f\, d\omega} = 0,$$

donc la quantité de mouvement totale apportée à travers la face gauche du parallélépipède do est

$$m\, dy\, dz\, dt \int \mathfrak{x}^2 f\, d\omega = P,$$

où l'intégration doit s'étendre à tous les éléments de volume $d\omega$.

$\int f\,d\omega$ est le nombre total des molécules contenues dans l'unité de volume; donc

$$m\int f\,d\omega = \rho$$

est la densité du gaz. Désignons par $\overline{\mathfrak{r}^2}$ la moyenne $\dfrac{\int \mathfrak{r}^2 f\,d\omega}{\int f\,d\omega}$ de toutes les valeurs de $\mathfrak{r}^2$. On a alors

$$P = \rho\,\overline{\mathfrak{r}^2}\,dy\,dz\,dt.$$

La quantité de mouvement apportée à travers la face de do située en regard est

$$-\left[\rho\overline{\mathfrak{r}^2} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}^2})}{\partial x}\,dx\right]dy\,dz\,dt.$$

De même pour les deux faces perpendiculaires à l'axe des y on trouverait des quantités de mouvement suivant l'axe des abscisses, respectivement égales à

$$\rho\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}}\,dx\,dz\,dt$$

et

$$-\left[\rho\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}})}{\partial y}\,dy\right]dx\,dz\,dt.$$

En calculant les quantités analogues pour les deux dernières faces et en écrivant finalement que l'accroissement total (172) de la quantité de mouvement, suivant l'axe des abscisses, est égal à la somme des quantités de mouvement apportées en tout dans le parallélépipède augmentée de l'accroissement dû aux forces extérieures, il vient

$$(173)\qquad \rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \rho X - \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}^2})}{\partial x} - \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}})}{\partial y} - \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{z}})}{\partial z}.$$

On aurait deux égalités analogues pour les axes des y et des z. Ces égalités, comme l'égalité (171), ne sont que des cas particuliers de l'égalité générale (126), et elles en ont été déduites aussi par Maxwell, puis par Kirchhoff. On le voit de la façon suivante :

Soit ψ une fonction arbitraire de $x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t$, qui peut être égale à la fonction désignée plus haut par φ ou en être différente. La moyenne de toutes les valeurs que prend la grandeur ψ pour toutes les molécules renfermées au temps t dans l'élément de volume do est

$$(174)\qquad \overline{\psi} = \frac{\int \psi f\,d\omega}{\int f\,d\omega}.$$

De plus

$$m\,do \int f\,d\omega = \rho\,do$$

est la masse totale du premier gaz contenue dans un élément de volume do, de sorte qu'on a

$$(175) \qquad m \int \psi f\,d\omega = \rho\overline{\psi}.$$

En utilisant ce mode de désignation, on a

$$(176) \qquad m\,\Sigma_{\omega,\,do}\,\varphi = m\,do \int \varphi f\,d\omega = \rho\overline{\varphi}\,do.$$

En désignant par $\overline{\overline{\psi}}$ la valeur moyenne de ψ dans tous les éléments de volume du gaz et par $\mathfrak{m}$ la masse totale du premier gaz, on a

$$\overline{\overline{\psi}} = \frac{\int\int \psi f\,do\,d\omega}{\int\int f\,do\,d\omega},$$

$$\mathfrak{m} = m \int\int f\,do\,d\omega,$$

donc

$$\overline{\overline{\psi}} = \frac{m}{\mathfrak{m}} \int\int \psi f\,do\,d\omega.$$

On peut donc écrire

$$\mathrm{H} = \frac{\mathfrak{m}}{m}\,\overline{\overline{lf}} + \frac{\mathfrak{m}_1}{m_1}\,\overline{\overline{l\mathrm{F}}} = \mathfrak{Z}\,\overline{\overline{lf}} + \mathfrak{Z}_1\,\overline{\overline{l\mathrm{F}}},$$

où $\mathfrak{Z}$ et $\mathfrak{Z}_1$ sont respectivement les nombres totaux des molécules du premier et du second gaz.

Nous supposerons dans la suite que ψ soit seulement fonction de ξ, η, ζ; par suite de l'équation (127), on a alors

$$\mathrm{B}_1(\varphi) = 0.$$

Puisque de plus ψ ne renferme pas les coordonnées, on a, en vertu des égalités (128) et (175),

$$m\mathrm{B}_2(\varphi) = -\,m\left(\frac{\partial}{\partial x}\int \xi\varphi f\,d\omega + \frac{\partial}{\partial y}\int \eta\varphi f\,d\omega + \frac{\partial}{\partial z}\int \zeta\varphi f\,d\omega\right)$$

$$= -\,\frac{\partial(\rho\overline{\xi\varphi})}{\partial x} - \frac{\partial(\rho\overline{\eta\varphi})}{\partial y} - \frac{\partial(\rho\overline{\zeta\varphi})}{\partial z};$$

puisque X, Y, Z ne sont pas fonctions de ξ, η, ζ, il résulte de l'égalité (130)

$$m\mathrm{B}_3(\varphi) = \rho\left(\mathrm{X}\,\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}} + \mathrm{Y}\,\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}} + \mathrm{Z}\,\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}}\right).$$

En résumé, l'égalité (126) se réduit dans ce cas spécial à

$$(177)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial(\rho\overline{\varphi})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\overline{\xi\varphi})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\eta\varphi})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\zeta\varphi})}{\partial z} \\ &\qquad - \rho\left(X\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}} + Y\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}} + Z\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}}\right) = m[B_4(\varphi) + B_5(\varphi)]. \end{aligned} \right.$$

Maxwell, au moyen de cette égalité, a calculé le frottement, la diffusion et la conductibilité calorifique, et Kirchhoff l'a appelée à cause de cela l'*équation fondamentale* de cette théorie.

En posant $\varphi = 1$, on obtient l'équation de continuité (171); car il résulte des égalités (134) et (137) que $B_4(1) = 0$ et $B_5(1) = 0$.

En multipliant cette équation de continuité par $\overline{\varphi}$ et la retranchant de (177), il vient, après qu'on y a fait la substitution (158),

$$(178)\quad \left\{ \begin{aligned} &\rho\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial t} + \rho u\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial x} + \rho v\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial y} + \rho w\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial z} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\varphi})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{y}\varphi})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{z}\varphi})}{\partial z} \\ &\qquad - \rho\left(X\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}} + Y\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}} + Z\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}}\right) = m[B_4(\varphi) + B_5(\varphi)] \text{ (1)}. \end{aligned} \right.$$

---

(1) Pour faciliter l'intelligence du § 3 de la XV^e Leçon de Kirchhoff sur la *Théorie de la chaleur,* faisons remarquer ce qui suit :

Puisque φ n'est fonction que de ξ, η et ζ, la substitution (158) le transforme en une fonction de $\mathfrak{x} + u$, $\mathfrak{y} + v$, $\mathfrak{z} + w$, et l'on a

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} = \frac{\partial\varphi}{\partial u} = \frac{\partial\varphi}{\partial\mathfrak{x}},$$

si l'on considère dans les deux dernières dérivées φ comme fonction de $u + \mathfrak{x}$, $v + \mathfrak{y}$, $w + \mathfrak{z}$. Donc

$$\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}} = \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial u}} = \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\mathfrak{x}}}.$$

Kirchhoff désigne par $\frac{(\partial\overline{\varphi})}{(\partial u)}$ la dérivée obtenue en laissant explicitement dans $\varphi(u + \mathfrak{x}, v + \mathfrak{y}, w + \mathfrak{z})$ les grandeurs u, v, w, et en dérivant partiellement par rapport à u en supposant constantes les valeurs moyennes des grandeurs $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ et les coefficients qui les renferment. Ces coefficients ne peuvent pas en effet être considérés comme fonctions de u, v, w ou de leurs dérivées par rapport aux coordonnées; pas plus qu'on ne peut regarder u, v, w comme fonctions de x, y, z. Donc

$$\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial u}} = \frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial u},$$

donc aussi

$$\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}} = \frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial u}.$$

De même naturellement pour les deux autres coordonnées.

Si l'on n'a qu'un seul gaz, $B_4(\varphi)$ s'annule toujours. En supposant dans la formule précédente

$$\varphi = \xi = u + \mathfrak{x},$$

on a

$$\varphi + \varphi_1 = \varphi' + \varphi'_1,$$

d'après le principe du centre de gravité. Donc $B_5(\varphi)$ s'annule aussi. De plus

$$\overline{\mathfrak{x}} = \overline{\mathfrak{y}} = \overline{\mathfrak{z}} = 0, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\xi} = 1, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\eta} = \frac{\partial\varphi}{\partial\zeta} = 0,$$

et l'on obtient exactement l'équation (173).

Désignons les six grandeurs

$$(179) \quad \left\{ \begin{array}{llllll} \rho\overline{\mathfrak{x}^2}, & \rho\overline{\mathfrak{y}^2}, & \rho\overline{\mathfrak{z}^2}, & \rho\overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}}, & \rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}}, & \rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}} \\ \text{par} & & & & & \\ X_x, & Y_y, & Z_z, & Y_z = Z_y, & Z_x = X_z, & X_y = Y_x; \end{array} \right.$$

l'équation (173) devient

$$(180) \quad \rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) + \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = \rho X.$$

On aurait naturellement deux équations analogues pour les deux autres axes de coordonnées.

On arriverait exactement aux mêmes équations dans un cas où les conditions mécaniques sont entièrement différentes de celui que nous avons considéré. Les molécules renfermées dans l'élément de volume ne devraient avoir aucun autre mouvement que celui dont les composantes de vitesse sont u, v, w. Mais elles devraient dans ce but être soumises aux conditions suivantes, comme on suppose que cela a lieu dans un corps solide élastique. Si l'on construit un élément de surface dS perpendiculaire à l'axe des abscisses, les molécules situées à gauche (du côté des x négatifs) devront exercer sur celles qui sont situées à droite une force dont les composantes seront $X_x\,dS$, $X_y\,dS$, $X_z\,dS$. On aurait naturellement quelque chose d'analogue pour un élément perpendiculaire à un autre axe de coordonnées.

En considérant ces forces moléculaires on obtiendrait encore, par la méthode exposée, l'équation de mouvement (180) et deux autres analogues pour les axes des y et des z. Chaque élément de volume se conduit donc dans un gaz exactement comme si ces forces entre molécules de droite et de gauche existaient effectivement. Le mouvement moléculaire amène donc l'idée de ces forces; elles sont, comme on

dit, *mises en évidence,* au point de vue dynamique, dans le gaz par le mouvement moléculaire. Si, par exemple, les molécules placées à gauche de dS ont une vitesse plus grande que celles de droite, ce sont les plus lentes qui se diffusent vers la gauche et les plus rapides vers la droite; la vitesse moyenne, par élément de volume, des molécules à droite de dS va donc croître, et décroître à gauche; l'effet sera le même que si les molécules situées à gauche exerçaient une force dans le sens positif sur celles de droite, celles-ci exerçant à leur tour une force opposée sur celles de gauche.

Le mouvement moléculaire donne donc naissance à l'idée de ces forces moléculaires, et l'on voit que dans un gaz en mouvement la pression n'est pas exactement la même dans tout les sens, et qu'elle n'est pas non plus exactement normale à la surface pressée.

Nous allons maintenant imaginer une paroi, impénétrable pour les molécules, qui entourerait le gaz, et chercher quelle force exercerait celui-ci sur un élément de sa surface. Soit dS cet élément; supposons qu'il soit normal à l'axe des x et qu'il se déplace avec les composantes de vitesse u, v, w du gaz à l'endroit considéré. Si le mouvement du gaz ne subit en ce point aucune perturbation brusque, pendant le temps dt il y a exactement, si $\mathfrak{x}$ est positif, $\mathfrak{x} f\,d\omega\,dt$ molécules heurtant dS qui ont leur point de vitesse dans $d\omega$; si $\mathfrak{x}$ est négatif, c'est le nombre des molécules réfléchies.

La quantité totale de mouvement, comptée dans le sens des abscisses, communiquée pendant le temps dt à toutes les molécules réfléchies et prise aux molécules heurtantes, est donc

$$m\,dS\,dt\int \mathfrak{x}^2 f\,d\omega = \rho\overline{\mathfrak{x}^2}\,dt\,dS,$$

et de même, suivant les deux autres axes de coordonnées,

$$\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}}\,dt\,dS \quad \text{et} \quad \rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}}\,dt\,dS;$$

X_x, Y_x et Z_x sont donc aussi les composantes sur l'unité de surface de la force que l'élément de paroi dS exerce sur le gaz ou, inversement, que le gaz exerce sur dS, pourvu qu'il n'y ait à cet endroit aucune discontinuité dans le mouvement. On peut de même déduire de la théorie cinétique l'expression connue de la force qui s'exerce sur un élément de paroi orienté d'une façon absolument arbitraire.

Dans le cas particulier où le gaz se trouve dans un récipient immobile, les lois relatives à la pression résultent immédiatement du principe de la conservation du centre de gravité. Si, par exemple, on

applique ce principe à la masse d'un gaz contenue dans un récipient cylindrique d'axe parallèle à celui des abscisses entre deux sections arbitraires, on voit que la pression sur les parois latérales n'a pas de composante dans le sens des abscisses. Son application à la masse gazeuse comprise entre une base et une section montre que la pression sur la base doit être normale et égale, par unité de surface, à la quantité de mouvement apportée dans cette direction à travers l'unité de la section, égale par conséquent à $\rho\,\overline{\xi^2}$, ou aussi à $\rho\,\dfrac{\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}}{3}$, puisque dans ce cas $\overline{\xi^2}=\overline{\eta^2}=\overline{\zeta^2}$.

Dans tous les cas où toutes les valeurs des variables satisfont aux équations (147), le nombre des molécules de l'élément do, pour lesquelles les composantes de la vitesse relative par rapport au mouvement d'ensemble du gaz dans cet élément sont comprises entre les limites $\mathfrak{x}$ et $\mathfrak{x}+d\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ et $\mathfrak{y}+d\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ et $\mathfrak{z}+d\mathfrak{z}$, est donné par

$$do\,f_0\,e^{-hm(\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2)}\,d\mathfrak{x}\,d\mathfrak{y}\,d\mathfrak{z},$$

où f_0 n'est fonction que de x, y et z. La probabilité de ce mouvement relatif est donc donnée exactement par la même formule que celle de la vitesse absolue dans un gaz au repos. Seulement ici s'ajoute la vitesse réelle u, v, w. Cette vitesse d'entraînement de tout le gaz est évidemment sans influence sur l'état intérieur de celui-ci, ainsi que sur la température et la pression du gaz, qui sont exprimées ici au moyen de $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$, comme elles l'étaient au moyen de ξ, η, ζ dans un gaz au repos. Donc, conformément à nos anciennes formules,

$$(181)\qquad p=\rho\overline{\mathfrak{x}^2}=\rho\overline{\mathfrak{y}^2}=\rho\overline{\mathfrak{z}^2},\qquad \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}}=\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}}=\overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}}=0.$$

Comme nous le verrons plus loin, chaque fois qu'il n'y a aucune influence extérieure, les grandeurs

$$(182)\qquad \overline{\mathfrak{x}^2}-\overline{\mathfrak{y}^2},\qquad \overline{\mathfrak{x}^2}-\overline{\mathfrak{z}^2},\qquad \overline{\mathfrak{y}^2}-\overline{\mathfrak{z}^2},\qquad \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}},\qquad \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}},\qquad \overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}}$$

tendent très rapidement vers zéro, par suite des chocs. Même si ces influences extérieures agissent, à moins que leur action ne soit excessivement rapide, ces grandeurs ne pourront jamais être très différentes de zéro. Admettons provisoirement comme un fait d'expérience que, dans un gaz, la pression normale soit sensiblement la même dans toutes les directions, que les forces élastiques tangentielles soient très petites, que par conséquent les équations (181) soient sensiblement vérifiées. En substituant dans l'égalité (173) les valeurs qu'elles

donnent, il vient

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}+w\frac{\partial u}{\partial z}\right)+\frac{\partial p}{\partial x}-\rho X=0, \tag{183}$$

et deux autres analogues pour les axes des y et des z. Ce sont les équations hydrodynamiques connues en admettant qu'on ne tienne compte ni des frottements intérieurs, ni de la conductibilité de la chaleur; il faut donc les considérer comme une première approximation.

Désignons par Φ une fonction quelconque de x, y, z et t. $\frac{d\Phi}{dt}dt$ est l'accroissement de la valeur de cette fonction en un point de l'espace invariable A pendant le temps dt. Mais supposons que ce point A se déplace avec une vitesse ayant pour composantes u, v, w, c'est-à-dire avec la vitesse du premier gaz dans l'élément de volume do. Il viendrait pendant dt de A en A′. En divisant par le temps écoulé la différence entre la valeur que prend Φ en A′ au temps $t+dt$ et celle que prend Φ en A au temps t, on obtient

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t}+u\frac{\partial\Phi}{\partial x}+v\frac{\partial\Phi}{\partial y}+w\frac{\partial\Phi}{\partial z},$$

que nous désignerons pour abréger par $\frac{d\Phi}{dt}$. On peut donc écrire l'équation de continuité et la première des équations de l'Hydrodynamique sous la forme

$$\frac{d\rho}{dt}+\rho\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)=0, \tag{184}$$

$$\rho\frac{du}{dt}+\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}^2})}{\partial x}+\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}})}{\partial y}+\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}})}{\partial z}-\rho X=0. \tag{185}$$

Cette dernière équation devient, dans une première approximation,

$$\rho\frac{du}{dt}+\frac{\partial p}{\partial x}-\rho X=0. \tag{186}$$

Nous pouvons d'ailleurs écrire l'équation (178), qui est absolument exacte, sous la forme

$$\begin{cases}\rho\dfrac{d\overline{\varphi}}{dt}+\dfrac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\varphi})}{\partial x}+\dfrac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{y}\varphi})}{\partial y}+\dfrac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{z}\varphi})}{\partial z}\\ \qquad-\rho\left(X\overline{\dfrac{\partial\varphi}{\partial\xi}}+Y\overline{\dfrac{\partial\varphi}{\partial\eta}}+Z\overline{\dfrac{\partial\varphi}{\partial\zeta}}\right)=m[B_4(\varphi)+B_5(\varphi)]\ (^1).\end{cases} \tag{187}$$

(1) Comme l'a fait remarquer M. Poincaré (*C. R.*, t. CXVI, p. 1017; 1893), dans cette équation φ ne peut être qu'une fonction de ξ, η, ζ ou de $u+\mathfrak{x}$, $v+\mathfrak{y}$, $w+\mathfrak{z}$ et

Supposons de nouveau qu'il n'y ait qu'un seul gaz. On a alors

$$(187^a) \qquad B_4(\varphi) = 0.$$

Supposons que φ soit une fonction entière de ξ, η, ζ. On a donc

$$(187^b) \qquad \varphi(\xi, \eta, \zeta) = \mathfrak{f} + \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{x}} + v\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{y}} + w\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{z}} + Q_2,$$

où $\mathfrak{f}$ est une abréviation pour $\varphi(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z})$ et Q_n une fonction entière de u, v, w, qui ne contient aucun terme en u, v, w de degré inférieur à n. Les coefficients de Q_2 sont fonctions de $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$. En vertu de l'égalité (143) on a

$$(187^c) \qquad B_5(\varphi) = B_5(\mathfrak{f}) + uB_5\left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{x}}\right) + \ldots.$$

De plus

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{x}} + \frac{\partial Q_2}{\partial u},$$

donc

$$(187^d) \qquad \overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}} = \overline{\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{x}}} + Q_1 \ldots.$$

Les coefficients de Q_1 sont les valeurs moyennes de fonctions de $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}, \mathfrak{z}$. On a des égalités analogues pour $\overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \eta}}$ et $\overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}}$. En substituant dans l'équation (187) à φ, $\overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}}, \overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \eta}}, \overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}}$, $B_4(\varphi)$ et $B_5(\varphi)$ les valeurs (187^a), (187^b), ..., (187^d), il vient

$$\begin{aligned}
&\rho\frac{\partial \overline{\mathfrak{f}}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{f}})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{y}\mathfrak{f}})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{z}\mathfrak{f}})}{\partial z} - m\overline{B_5(\mathfrak{f})}\\
&\quad + \overline{\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{x}}}\rho\left(\frac{du}{dt} - X\right) + \rho\left(\frac{\partial u}{\partial x}\overline{\mathfrak{x}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{x}}} + \frac{\partial u}{\partial y}\overline{\mathfrak{y}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{x}}} + \frac{\partial u}{\partial z}\overline{\mathfrak{z}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{x}}}\right)\\
&\quad + \overline{\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{y}}}\rho\left(\frac{dv}{dt} - Y\right) + \rho\left(\frac{dv}{dx}\overline{\mathfrak{x}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{y}}} + \frac{\partial v}{\partial y}\overline{\mathfrak{y}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{y}}} + \frac{\partial v}{\partial z}\overline{\mathfrak{z}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{y}}}\right)\\
&\quad + \overline{\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{z}}}\rho\left(\frac{dw}{dt} - Z\right) + \rho\left(\frac{\partial w}{\partial x}\overline{\mathfrak{x}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{z}}} + \frac{\partial w}{\partial y}\overline{\mathfrak{y}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{z}}} + \frac{\partial w}{\partial z}\overline{\mathfrak{z}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mathfrak{z}}}\right) = 0.
\end{aligned}$$

A cela peuvent s'ajouter encore des termes contenant u, v, w à

---

non pas une fonction arbitraire de $u, v, w, \mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$. Dans les équations suivantes, $\mathfrak{f}$ est une fonction de $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$, et $B_5(\mathfrak{f})$ est l'expression qu'on obtient en substituant à φ, φ_1, φ' et φ'_1, dans l'expression (137), $\mathfrak{f} = \varphi(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z})$, $\mathfrak{f}_1 = \varphi_1(\mathfrak{x}_1, \mathfrak{y}_1, \mathfrak{z}_1)$, etc. Puisque $\mathfrak{x}', \mathfrak{y}', \mathfrak{z}'$, $\mathfrak{x}'_1, \mathfrak{y}'_1, \mathfrak{z}'_1$ sont des fonctions données de $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}, \mathfrak{x}_1, \mathfrak{y}_1, \mathfrak{z}_1$, b et ε, il est facile d'intégrer par rapport aux huit dernières variables.

des puissances au moins égales à 1. Toutefois, ces termes doivent s'annuler identiquement si l'on donne au gaz un mouvement d'ensemble dans l'espace avec une vitesse constante, puisque l'état intérieur du gaz n'est pas modifié dans ces conditions. On peut toujours choisir cette vitesse de façon que $u = v = w = 0$. En se reportant à l'égalité (185) on peut aussi écrire la dernière équation

$$
(188)\quad \left\{
\begin{aligned}
m\mathrm{B}_5(\mathfrak{f}) = \rho\frac{d\bar{\mathfrak{f}}}{dt} &+ \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{f}})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{y}\mathfrak{f}})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{z}\mathfrak{f}})}{\partial z}\\
&+ \rho\left(\frac{\partial u}{\partial x}\overline{\mathfrak{x}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{x}}} + \frac{\partial u}{\partial y}\overline{\mathfrak{y}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{x}}} + \frac{\partial u}{\partial z}\overline{\mathfrak{z}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{x}}}\right)\\
&- \overline{\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{x}}}\left[\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}^2})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}})}{\partial z}\right]\\
&+ \rho\left(\frac{\partial v}{\partial x}\overline{\mathfrak{x}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{y}}} + \frac{\partial v}{\partial y}\overline{\mathfrak{y}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{y}}} + \frac{\partial v}{\partial z}\overline{\mathfrak{z}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{y}}}\right)\\
&- \overline{\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{y}}}\left[\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{y}^2})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}})}{\partial z}\right]\\
&+ \rho\left(\frac{\partial w}{\partial x}\overline{\mathfrak{x}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{z}}} + \frac{\partial w}{\partial y}\overline{\mathfrak{y}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{z}}} + \frac{\partial w}{\partial z}\overline{\mathfrak{z}\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{z}}}\right)\\
&- \overline{\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial\mathfrak{z}}}\left[\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{z}^2})}{\partial z}\right].
\end{aligned}\right.
$$

Si l'on pose ici $\mathfrak{f} = \mathfrak{x}^2$, il vient, puisque $\bar{\mathfrak{x}} = 0$,

$$
(189)\quad \left\{
\begin{aligned}
m\mathrm{B}_5(\mathfrak{x}^2) = \rho\frac{d\overline{\mathfrak{x}^2}}{dt} &+ \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}^3})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}^2\mathfrak{y}})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}^2\mathfrak{z}})}{\partial z}\\
&+ 2\rho\left(\overline{\mathfrak{x}^2}\frac{\partial u}{\partial x} + \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}}\frac{\partial u}{\partial y} + \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}}\frac{\partial u}{\partial z}\right).
\end{aligned}\right.
$$

En posant $\mathfrak{f} = \mathfrak{x}\mathfrak{y}$, on a

$$
(190)\quad \left\{
\begin{aligned}
m\mathrm{B}_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y}) = \rho\frac{d(\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}})}{dt} &+ \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}^2\mathfrak{y}})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}\mathfrak{z}})}{\partial z}\\
&+ \rho\left(\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}}\frac{\partial u}{\partial x} + \overline{\mathfrak{y}^2}\frac{\partial u}{\partial y} + \overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}}\frac{\partial u}{\partial z} + \overline{\mathfrak{x}^2}\frac{\partial v}{\partial x} + \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}}\frac{\partial v}{\partial y} + \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}}\frac{\partial v}{\partial z}\right),
\end{aligned}\right.
$$

égalité qui est rigoureusement exacte.

Supposons, comme nous l'avons déjà fait, que la répartition des vitesses soit voisine de celle qu'indique la loi de Maxwell, que, par conséquent, les égalités (181) soient à peu près exactes. Il en résulte que $\overline{\mathfrak{x}^3} = \overline{\mathfrak{x}^2\mathfrak{y}} = \overline{\mathfrak{x}^2\mathfrak{z}} = \ldots = 0$; car, par suite des chocs, on arrivera rapidement à la répartition de Maxwell. Les valeurs moyennes qui s'annulent avec celles-ci ne pourront donc être que très petites; nous

y reviendrons d'ailleurs plus en détail dans le prochain paragraphe en considérant l'action des chocs. Avec cette approximation, l'égalité (189) devient, si l'on tient compte de (186),

$$(191) \qquad m\,\mathrm{B}_5(\mathfrak{r}^2) = \rho\,\frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} + 2p\,\frac{\partial u}{\partial x}.$$

En formant les égalités correspondantes pour les axes des y et des z, en additionnant et en remarquant que

$$\mathrm{B}_5(\mathfrak{r}^2) + \mathrm{B}_5(\mathfrak{y}^2) + \mathrm{B}_5(\mathfrak{z}^2) = \mathrm{B}_5(\mathfrak{r}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2) = 0,$$

puisque la force vive totale de deux molécules ne change pas par le choc, il vient

$$3\rho\,\frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} + 2p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = 0,$$

ou, en se reportant à l'équation de continuité (184),

$$3\rho\,\frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} - \frac{2p}{\rho}\,\frac{d\rho}{dt} = 3\,\frac{dp}{dt} - \frac{5p}{\rho}\,\frac{d\rho}{dt} = 0.$$

L'intégration faite en suivant dans son chemin la masse gazeuse contenue dans un élément de volume donne

$$p\rho^{-\frac{5}{3}} = \text{const.},$$

ce qui est la relation connue de Poisson entre la pression et la densité. On néglige ici la conductibilité de la chaleur. Nous ne pouvons pas en général connaître la perte de chaleur par rayonnement. Le rapport des chaleurs spécifiques est égal à $\frac{5}{3}$ dans le cas que nous traitons. Puisque l'état intérieur de ce gaz est sensiblement le même que si les vitesses étaient toutes égales et que le gaz se déplaçât d'un mouvement uniforme de vitesse u, v, w, la loi de Boyle-Charles est applicable. On a

$$p = r\rho\mathrm{T},$$

donc

$$\mathrm{T}\rho^{-\frac{2}{3}} = \text{const.}$$

Toute compression est liée à un accroissement de température adiabatique, toute raréfaction à une diminution de température.

CHAPITRE III.

LES MOLÉCULES SE REPOUSSENT AVEC UNE FORCE INVERSEMENT PROPORTIONNELLE A LA CINQUIÈME PUISSANCE DE LEUR DISTANCE.

21. — Développement de l'intégration des termes provenant des chocs.

Nous allons passer maintenant au calcul des cas où les égalités (147) ne sont pas satisfaites ; il nous faut alors considérer ce qui se passe dans un choc pour pouvoir calculer les valeurs ξ', η', ζ' des variables après le choc en fonction des variables qui le déterminent.

Supposons qu'une molécule de masse m (la molécule m) rencontre une autre molécule de masse m_1 (la molécule m_1), c'est-à-dire qu'elles agissent réciproquement l'une sur l'autre. Soient à un certain moment t, x, y, z les coordonnées de la première molécule, x_1, y_1, z_1 celles de la seconde. Supposons que la force qu'elles exercent l'une sur l'autre soit dirigée suivant la ligne r qui les joint, et que son intensité $\psi(r)$ soit fonction de leur distance r. Les équations du mouvement sont donc, comme on le sait,

$$(191^a) \qquad m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = \psi(r)\frac{x_1 - x}{r}, \qquad m\frac{d^2 x}{dt^2} = \psi(r)\frac{x - x_1}{r},$$

et quatre autres analogues pour les autres axes de coordonnées.

Pour trouver le mouvement relatif des deux molécules, menons par m_1 un système de coordonnées dont les axes restent parallèles aux axes de coordonnées fixes, mais se déplacent parallèlement à eux-mêmes, de façon à passer toujours par la molécule m_1, qui se trouve ainsi être constamment l'origine de ce second système. Les coordonnées de la molécule m dans ce système, c'est-à-dire relativement à la molécule m_1, sont

$$\mathfrak{a} = x - x_1, \qquad \mathfrak{b} = y - y_1, \qquad \mathfrak{c} = z - z_1.$$

En posant

$$\mathfrak{M} = \frac{m m_1}{m + m_1},$$

donc

$$\frac{1}{\mathfrak{M}} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m_1},$$

on tire facilement des équations (191^a)

$$\mathfrak{M} \frac{d^2 \mathfrak{a}}{dt^2} = \psi(r) \frac{\mathfrak{a}}{r},$$

et deux autres analogues pour les autres axes de coordonnées. D'ailleurs, puisque

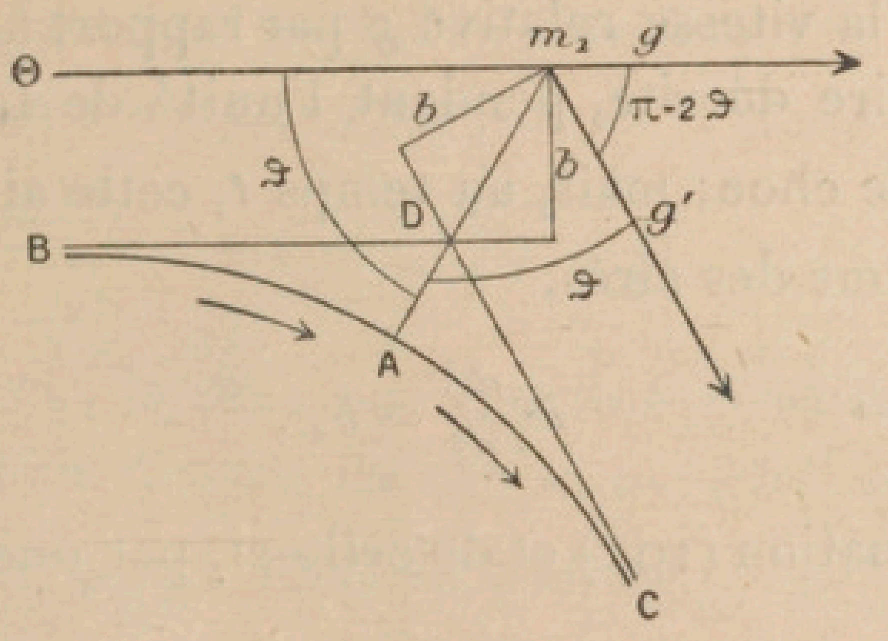
$$r^2 = \mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2,$$

ces équations représentent le mouvement central que prendrait la molécule m si sa masse était égale à $\mathfrak{M}$ et si elle était repoussée avec la même force $\psi(r)$ par la molécule m_1 supposée fixe.

Nous emploierons aussi pour la discussion ce mouvement central, que nous appellerons le *mouvement central relatif* ou le *mouvement central* Z. Il se produit, dans tous les cas, dans le plan mené par m_1 et la direction de la vitesse initiale de m, plan que nous avons déjà appelé, au n° 16 (p. 104), le *plan de la trajectoire*.

Nous entendons par *vitesse initiale* de m celle qu'a cette molécule lorsqu'elle est encore à une grande distance de m_1, avant le choc par conséquent; nous l'avons déjà désignée, dans le même numéro, par g. Soit (*fig.* 8) g un segment mené par la molécule m_1 sup-

Fig. 8.



posée fixe, égal et parallèle à cette vitesse et de même sens. Soit $m_1\Theta$ son prolongement en sens contraire.

Nous déterminons la position de m à un certain moment t par sa distance r à m_1 et par l'angle β que fait mm_1 avec $m_1\Theta$. Le travail

accompli par la force $\psi(r)$, depuis le commencement du choc jusqu'au temps t, est

$$\int_\infty^r \psi(r)\,dr = -\,\mathrm{R}.$$

L'intégration peut partir de $r=\infty$, car $\psi(r)$ est évidemment nul pour les distances supérieures au rayon d'action des molécules l'une sur l'autre.

Considérons seulement pour le moment le mouvement central Z, dans lequel la molécule m est regardée comme ayant la masse $\mathfrak{M}$; nous savons qu'il est exactement le même que le mouvement relatif de m par rapport à m_1. Pour ce mouvement Z, la force vive est, avant le choc, $\frac{\mathfrak{M}g^2}{2}$; au temps t elle devient

$$\frac{\mathfrak{M}}{2}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\beta}{dt}\right)^2\right].$$

L'équation de la force vive donne donc, pour ce mouvement,

$$(192)\qquad \frac{\mathfrak{M}}{2}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\beta}{dt}\right)^2\right] - \frac{\mathfrak{M}g^2}{2} = -\,\mathrm{R}.$$

Nous désignons, comme au n° 16, par b la distance la plus petite à laquelle m viendrait de m_1 s'il n'y avait pas d'action réciproque, c'est-à-dire si les deux molécules se déplaçaient en gardant la direction qu'elles avaient avant le choc. Le chemin que décrit la molécule m dans le mouvement central Z aura la forme de la ligne courbe de la *fig.* 8 qui se prolonge à l'infini des deux côtés; ses deux asymptotes sont à la distance b de m_1. Puisque, d'ailleurs, la molécule m a avant le choc la vitesse relative g par rapport à m_1, bg représente le double de l'aire décrite, pendant l'unité de temps, par le rayon vecteur r avant le choc; mais, au temps t, cette aire est $r^2\frac{d\beta}{dt}$; donc, d'après le théorème des aires,

$$(193)\qquad r^2\frac{d\beta}{dt} = bg.$$

Il résulte de l'équation (192) et de celle-ci, par une méthode connue,

$$d\beta = \frac{d\rho}{\sqrt{1-\rho^2-\frac{2\mathrm{R}}{\mathfrak{M}g^2}}},$$

où

$$\rho = \frac{b}{r}.$$

Puisque, au début, β et ρ croissent, il faut choisir pour le radical le signe + jusqu'à ce qu'il s'annule une première fois. Spécialisons maintenant la fonction ψ et, pour pouvoir intégrer, posons

$$(194) \qquad \psi(r) = \frac{K}{r^{n+1}}.$$

Ceci représente la répulsion qui s'exerce entre une molécule m et une molécule m_1 à la distance r. Supposons qu'à cette même distance la répulsion entre deux molécules m soit égale à $\frac{K_1}{r^{n+1}}$, et entre deux molécules m_1 à $\frac{K_2}{r^{n+1}}$.

On a donc

$$R = \frac{K}{n r^n}, \qquad \frac{2R}{\mathfrak{M} g^2} = \frac{2K(m+m_1)\rho^n}{n m m_1 g^2 b^n}.$$

Donc, si l'on pose

$$(195) \qquad b = \alpha \left[\frac{K(m+m_1)}{m m_1 g^2}\right]^{\frac{1}{n}},$$

il vient

$$d\beta = \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{2}{n}\left(\frac{\rho}{\alpha}\right)^n}}.$$

Pour éviter toute discussion sur les valeurs que peut prendre la grandeur placée sous le radical, supposons que la force soit toujours répulsive; $\psi(r)$ est toujours positif et, par suite aussi, $\frac{2\rho^n}{n\alpha^n}$. Puisque, d'après l'équation (193), β croît toujours avec le temps et que le radical ne peut changer de signe qu'en s'annulant, ρ doit donc aussi croître tant que l'on n'aura pas eu

$$(196) \qquad 1 - \rho^2 - \frac{2}{n}\left(\frac{\rho}{\alpha}\right)^n = 0.$$

Désignons par $\rho(\alpha)$ la plus petite racine positive de cette équation. Pour une valeur donnée de n elle ne peut être fonction que de α. Si n est positif, ce que nous supposons, $\rho^2 + \frac{2\rho^n}{n\alpha^n}$ ne peut d'ailleurs être égal à 1 que pour une seule valeur positive de ρ; donc l'équation (196) ne peut pas avoir d'autre racine positive. Pour $\rho = \rho(\alpha)$ le mobile atteint le point A de la trajectoire le plus voisin de m_1 (périhélie), et sa vitesse est alors perpendiculaire à r. Puisque si ρ croissait la quantité placée sous le radical deviendrait négative, et que

d'ailleurs si ρ était constant la trajectoire deviendrait circulaire, ce qui est impossible avec l'hypothèse d'une force répulsive, ρ doit donc encore décroître, ce qui exige que le radical change de signe. A cause de l'entière symétrie du mouvement, le mobile décrira l'image de la courbe obtenue jusqu'ici par rapport à un plan mené par m_1A perpendiculairement à celui de la trajectoire. L'angle compris entre le rayon vecteur $\rho(\alpha) = m_1$A et les deux directions asymptotiques de la trajectoire est

$$\vartheta = \int_0^{\rho(\alpha)} \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{2}{n}\left(\frac{\rho}{\alpha}\right)^n}} = \vartheta(\alpha). \tag{197}$$

On peut le calculer en fonction de α quand n est donné. 2ϑ est l'angle des deux asymptotes, c'est donc aussi celui que fait la direction suivie par m avant le choc (dans son mouvement relatif par rapport à m_1) avec la direction qu'elle suit après le choc (la première de ces directions étant regardée comme de sens contraire à celui du mouvement, la seconde comme de même sens).

L'angle des deux segments g et g' qui représentent les vitesses relatives avant et après le choc, avec leur sens, est donc $\pi - 2\vartheta$ (sur la *fig.* 8, les deux lignes considérées sont DC et le prolongement de BD au delà de D).

Au cas où chacune des deux molécules heurtantes est une sphère élastique, si $m_1\text{D} = \sigma$ est la somme des deux rayons, la *fig.* 8 se modifie seulement de la façon suivante : la molécule m dans son mouvement relativement à m_1 ne suit pas la courbe BAC, mais la ligne brisée BDC, et, quand b est $\leqq \sigma$, on a

$$\vartheta = \arc \sin \frac{b}{\sigma}. \tag{198}$$

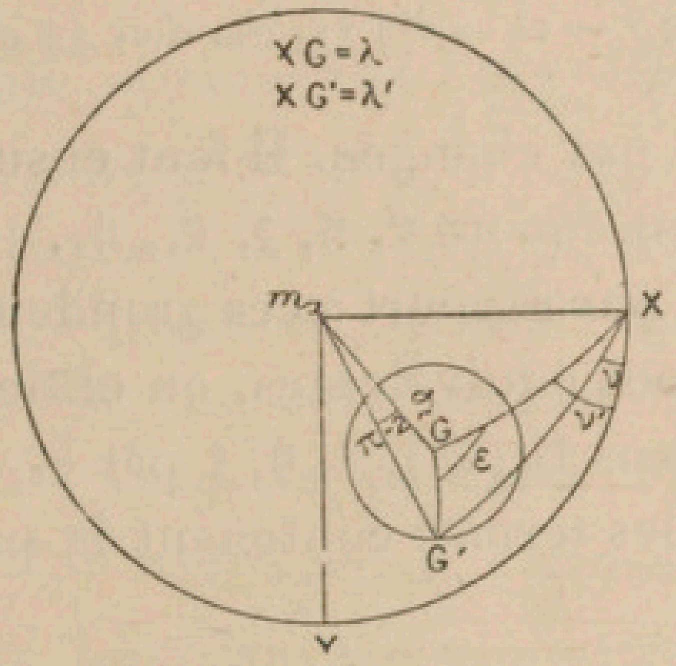
Pour les valeurs de b supérieures à σ, $\vartheta = \frac{\pi}{2}$.

Considérons, dans la *fig.* 9, une sphère de centre m_1 et de rayon 1; soient G et G′ les deux points où la rencontrent les segments menés par m_1 parallèlement à g et g', X le point où la rencontre une droite menée par m_1 parallèlement à l'axe fixe des abscisses. L'arc de grand cercle GG′ de cette sphère est égal à $\pi - 2\vartheta$.

Nous avions défini au n° 16 l'angle ε de la manière suivante. Par m_1 nous menions un plan E perpendiculaire à g. De plus, par m_1G nous menions deux demi-plans contenant l'un le segment b, l'autre l'axe positif des abscisses. Le premier est ce que nous avons appelé le *plan*

de la trajectoire. ε était alors l'angle des deux lignes suivant lesquelles ces deux plans rencontrent le plan E; c'est donc aussi l'angle de ces deux plans eux-mêmes ou encore celui des deux arcs de grands

Fig. 9.



cercles GX et GG′ de notre sphère, ceux-ci devant toujours être considérés comme inférieurs à π.

Le triangle sphérique XGG′ donne

$$(199) \qquad \cos(G'X) = \cos(GX)\cos(GG') + \sin(GX)\sin(GG')\cos\varepsilon.$$

Mais

$$\sphericalangle GG' = \pi - 2\vartheta, \qquad g'\cos(G'X) = \xi' - \xi'_1,$$
$$g\cos(GX) = \xi - \xi_1, \qquad g\sin(GX) = \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2},$$

le radical étant positif puisque $GX < \pi$.

En multipliant donc l'équation (199) par la valeur $g = g'$ de la vitesse relative avant ou après le choc, il vient

$$\xi' - \xi'_1 = (\xi - \xi_1)\cos(\pi - 2\vartheta) + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2}\sin 2\vartheta\cos\varepsilon.$$

En multipliant celle-ci par m_1 et en l'ajoutant à l'égalité

$$m\xi' + m_1\xi'_1 = m\xi + m_1\xi_1 = (m + m_1)\xi + m_1\xi_1 - m\xi,$$

il vient encore

$$(200) \qquad \xi' = \xi + \frac{m_1}{m + m_1}\left[2(\xi_1 - \xi)\cos^2\vartheta + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2}\sin 2\vartheta\cos\varepsilon\right].$$

Si l'on suppose qu'on n'ait qu'un seul gaz, il faut poser $m_1 = m$, $K = K_1$; et l'on aura

$$(201) \qquad \xi' = \xi + (\xi_1 - \xi)\cos^2\vartheta + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2}\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varepsilon.$$

Désignons de nouveau $\xi - u$, $\xi' - u$, $\eta - v$, ... par $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{x}'$, $\mathfrak{y}$, ...,

nous obtenons l'équation équivalente

$$(202) \qquad \mathfrak{x}' = \mathfrak{x} + (\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}) \cos^2\vartheta + \sqrt{g^2 - (\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1)^2} \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\varepsilon.$$

Pour trouver $B_5(\mathfrak{x}^2)$, il faut intégrer, de o à 2π relativement à ε, la grandeur

$$(\mathfrak{x}'^2 + \mathfrak{x}_1'^2 - \mathfrak{x}^2 - \mathfrak{x}_1^2) f f_1 \, d\omega \, d\omega_1 \, g b \, db \, d\varepsilon.$$

Ici la trajectoire n'est pas changée. Il faut ensuite intégrer par rapport à b, en considérant encore $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}, \mathfrak{x}_1, \mathfrak{y}_1, \mathfrak{z}_1$ comme constantes; puis faire l'intégration par rapport à ces grandeurs. Puisque les équations (201) et (202) sont équivalentes, on obtiendra $B_5(\xi^2)$ en remplaçant simplement, dans $B_5(\mathfrak{x}^2)$, $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$ par ξ, η, ζ.

En laissant de côté les termes contenant la première puissance de $\cos\varepsilon$ (¹), on a

$$\begin{aligned} \mathfrak{x}'^2 - \mathfrak{x}^2 &= 2(\mathfrak{x}_1 \mathfrak{x} - \mathfrak{x}^2) \cos^2\vartheta + (\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x})^2 \cos^4\vartheta + \tfrac{1}{4}[g^2 - (\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1)^2] \sin^2 2\vartheta \cos^2\varepsilon \\ &= (\mathfrak{x}_1^2 - \mathfrak{x}^2) \cos^2\vartheta - \mathfrak{p}^2 \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta + (g^2 - \mathfrak{p}^2) \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta \cos^2\varepsilon. \end{aligned}$$

$\mathfrak{p}, \mathfrak{q}, \mathfrak{r}$ représentent les composantes de la vitesse relative aux directions de coordonnées, c'est-à-dire qu'on a

$$(203) \qquad \begin{cases} \mathfrak{p} = \xi - \xi_1 = \mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1, \\ \mathfrak{q} = \eta - \eta_1 = \mathfrak{y} - \mathfrak{y}_1, \\ \mathfrak{r} = \zeta - \zeta_1 = \mathfrak{z} - \mathfrak{z}_1. \end{cases}$$

En formant aussi l'expression $\mathfrak{x}_1'^2 - \mathfrak{x}_1^2$ qui s'obtient par le simple échange de $\mathfrak{x}$ et $\mathfrak{x}_1$ dans $\mathfrak{x}'^2 - \mathfrak{x}^2$, on obtient

$$\int_0^{2\pi} (\mathfrak{x}'^2 + \mathfrak{x}_1'^2 - \mathfrak{x}^2 - \mathfrak{x}_1^2) \, d\varepsilon = 2\pi(g^2 - 3\mathfrak{p}^2) \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta.$$

Puisque nous avons supposé que nous n'avons qu'un seul gaz, il faut poser $m_1 = m$ et $K = K_1$, et l'on a, d'après (195),

$$(204) \qquad b = \left(\frac{2K_1}{m}\right)^{\frac{1}{n}} g^{-\frac{2}{n}} \alpha.$$

Puisqu'on doit considérer, dans l'intégration par rapport à b et ε, les quantités $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}, \mathfrak{x}_1, \mathfrak{y}_1, \mathfrak{z}_1$, et par conséquent aussi g, comme constantes, il vient donc

$$(205) \qquad db = \left(\frac{2K_1}{m}\right)^{\frac{1}{n}} g^{-\frac{2}{n}} d\alpha.$$

(¹) Dont l'intégrale de o à 2π est nulle.

Donc

$$(205^a)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\mathfrak{r}'^2 + \mathfrak{r}'^2_1 - \mathfrak{r}^2 - \mathfrak{r}^2_1)\, b\, db\, d\varepsilon \\ \displaystyle\quad = 2\pi(g^2 - 3\mathfrak{p}^2)\left(\frac{2K_1}{m}\right)^{\frac{2}{n}} g^{-\frac{4}{n}} \int_0^\infty \sin^2\mathfrak{J} \cos^2\mathfrak{J}\, \alpha\, d\alpha. \end{cases}$$

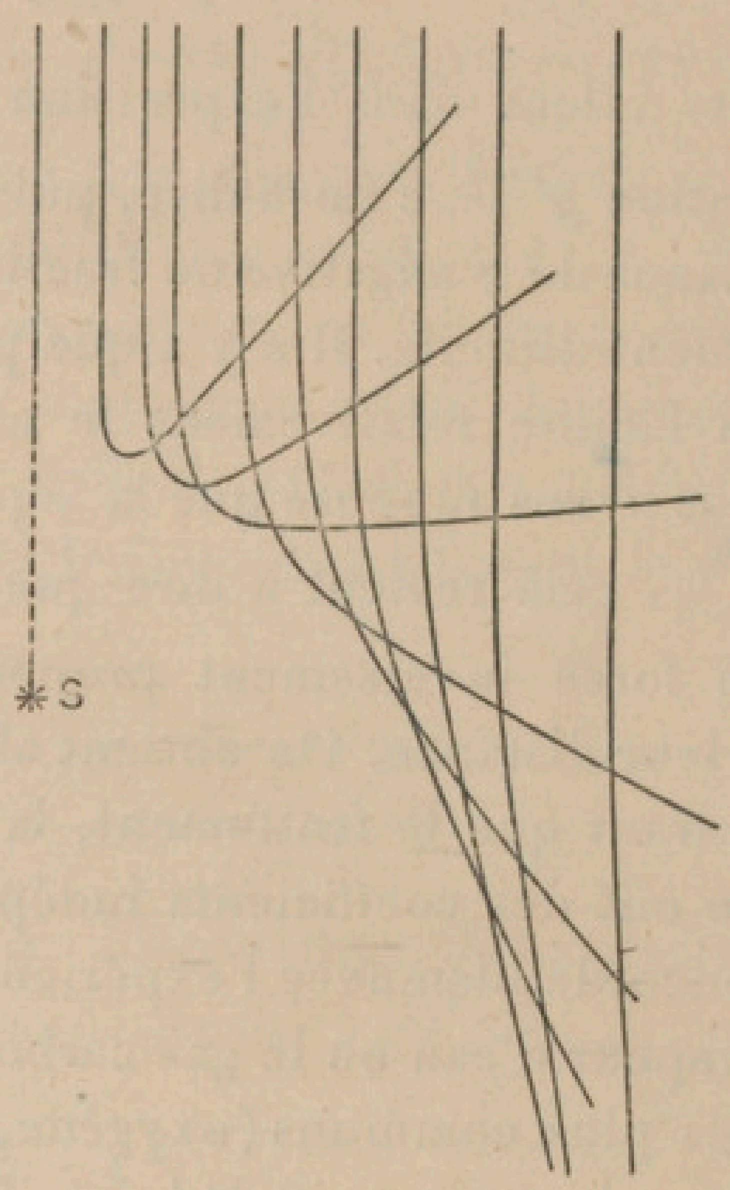
En substituant cette valeur dans l'expression $B_5(\mathfrak{r}^2)$, on obtient sous le signe d'intégration $g^{1-\frac{4}{n}}$, c'est-à-dire, puisque n doit toujours être positif, une puissance de g négative ou fractionnaire, ce qui rend l'intégration spécialement difficile. Il n'y a que pour $n = 4$ que g se trouve entier, ce qui facilite relativement le calcul de l'intégrale. Puisque d'ailleurs nous avons supposé que la répulsion de deux molécules était égale à $\frac{K}{r^{n+1}}$, cela revient à dire que deux molécules se repoussent avec une force inversement proportionnelle à la cinquième puissance de leur distance. On obtient alors, comme nous le verrons, une loi montrant que le frottement, la diffusion et la conductibilité calorifique ont des coefficients indépendants de la température. Cette loi concorde bien avec l'expérience pour certains gaz composés comme la vapeur d'eau ou le gaz carbonique, mais elle en diffère pour les gaz les plus communs (oxygène, hydrogène, azote). D'autres phénomènes qu'on pourrait déduire de cette loi d'action sont à peine connus. Nous sommes donc loin d'affirmer que les molécules se conduisent en réalité comme des points matériels entre lesquels s'exerce une répulsion en raison inverse de la cinquième puissance de leur distance. Mais, puisqu'il ne s'agit ici que d'un exemple mécanique, supposons vraie la loi d'action de Maxwell qui donne le raisonnement le plus simple (¹). D'ailleurs, en l'admettant, la répulsion croît si vite quand la distance diminue qu'en dehors des chocs rasants, que nous avons à peine considérés, le mouvement diffère peu de celui que nous avions en supposant les molécules sphériques et élastiques. Pour rendre ceci plus sensible, Maxwell a joint à son Mémoire (²) une figure très claire où sont tracées les trajectoires des

(¹) L'hypothèse d'une attraction proportionnelle à la cinquième puissance de la distance permet aussi une semblable simplification du calcul. (Voir *Wien. Sitzungsber.*, t. LXXXIX, p. 714; mai 1884). Il faut cependant supposer alors que, pour des distances encore petites par rapport à celles pour lesquelles l'action est déjà importante, la force suit une loi différente; que l'attraction, par exemple, reste finie ou se transforme en répulsion, car sans cela les molécules qui se heurtent ne se séparent plus dans un temps fini. Nous garderons d'ailleurs toujours dans le texte l'hypothèse que nous y avons faite.

(²) *Phil. Mag.*, 4ᵉ sér., t. XXXV, p. 145. — *Scient. Pap.*, t. II, p. 142.

centres d'un certain nombre de molécules qui se déplacent toutes avec la vitesse moyenne d'une molécule, dans une même direction, par rapport à une molécule fixe qui les repousse suivant la loi in-

Fig. 10.



diquée. Pour comparer ces trajectoires à celles qui résulteraient de la loi des molécules sphériques élastiques, on peut procéder comme il suit :

Imaginons dans la figure de Maxwell une sphère ayant pour centre S et pour rayon la ligne ponctuée de Maxwell, c'est-à-dire la plus petite distance à laquelle arrivent, d'après sa loi, les centres de deux molécules se dirigeant l'une vers l'autre.

Si l'on suppose que les molécules soient maintenant des sphères élastiques ayant pour diamètre cette plus petite distance, et si l'on imagine que l'une restant fixe les autres se déplacent toutes parallèlement (pas ensemble naturellement, mais l'une après l'autre, pour ne pas s'influencer mutuellement), la figure de Maxwell recevrait alors les modifications suivantes : le centre de la molécule fixe serait encore en S, et les centres des molécules mobiles se déplaceraient dans la même direction que dans la figure primitive, mais ils se réfléchiraient sur la sphère tracée comme de très petites boules élastiques.

On voit, en somme, que les trajectoires résultant de la loi des sphères élastiques ne diffèrent pas essentiellement au point de vue

qualitatif de celles que donne cette nouvelle loi de Maxwell : elles n'en diffèrent que d'une façon quantitative.

Posons donc pour ce qui suit, comme l'a fait Maxwell, $n = 4$. L'équation (205^a) donne alors

$$(206) \qquad \int_0^{2\pi} (\mathfrak{r}'^2 + \mathfrak{r}_1'^2 - \mathfrak{r}^2 - \mathfrak{r}_1^2)\, g\, b\, db\, d\varepsilon = \sqrt{\frac{K_1}{2m}}\, \frac{A_2}{g}\, (g^2 - 3\mathfrak{p}^2),$$

où

$$(207) \qquad A_2 = 4\pi \int_0^{\infty} \sin^2\mathfrak{S} \cos^2\mathfrak{S}\, \alpha . d\alpha$$

est un coefficient numérique ([1]).

En effet, d'après la formule (197),

$$\mathfrak{S} = \int_0^{\rho(\alpha)} \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{1}{2}\frac{\rho^4}{\alpha^4}}}.$$

La limite supérieure est la seule valeur positive pour laquelle s'annule la quantité placée sous le radical. $\mathfrak{S}$ peut donc s'exprimer par une intégrale elliptique *entière* en fonction de α. Maxwell a calculé l'intégrale (207) par une quadrature mécanique et a trouvé la valeur

$$(209) \qquad A_2 = 1.3682\ldots.$$

Nous avions d'ailleurs, d'après la formule (137),

$$(210) \qquad B_5(\mathfrak{r}^2) = \frac{1}{2} \int\int\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} (\mathfrak{r}'^2 + \mathfrak{r}_1'^2 - \mathfrak{r}^2 - \mathfrak{r}_1^2)\, f f_1\, g\, b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon.$$

La substitution (206) donne

$$(211) \qquad B_5(\mathfrak{r}^2) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_1}{2m}}\, A_2 \int\int (g^2 - 3\mathfrak{p}^2) f f_1\, d\omega\, d\omega_1.$$

On a

$$\begin{aligned} g^2 - 3\mathfrak{p}^2 &= \eta^2 + \eta_1^2 + \zeta^2 + \zeta_1^2 - 2\xi^2 - 2\xi_1^2 - 2\eta\eta_1 - 2\zeta\zeta_1 + 4\xi\xi_1 \\ &= \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{y}_1^2 + \mathfrak{z}^2 + \mathfrak{z}_1^2 - 2\mathfrak{r}^2 - 2\mathfrak{r}_1^2 - 2\mathfrak{y}\mathfrak{y}_1 - 2\mathfrak{z}\mathfrak{z}_1 + 4\mathfrak{r}\mathfrak{r}_1. \end{aligned}$$

On peut, dans l'intégration par rapport à $d\omega_1$, écrire ξ, η, ζ ou

---

([1]) On trouve aussi facilement

$$(208) \qquad 2\pi \int_0^{\infty} g\, b\, db \sin^2\mathfrak{S} \cos^2\mathfrak{S} = A_2 \sqrt{\frac{K_1}{2m}}.$$

$\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ avant le signe d'intégration; de même que ξ_1, η_1, ζ_1 ou $\mathfrak{x}_1$, $\mathfrak{y}_1$, $\mathfrak{z}_1$ dans l'intégration par rapport à $d\omega$. D'après la formule (175)

$$(212) \qquad \int \eta^2 f\,d\omega = \frac{\rho}{m}\,\overline{\eta^2}, \qquad \int \eta\,f\,d\omega = \frac{\rho}{m}\,\bar{\eta}, \qquad \int \mathfrak{y}^2 f\,do = \frac{\rho}{m}\,\overline{\mathfrak{y}^2}, \quad \ldots.$$

Mais, puisque les deux molécules qui se rencontrent sont semblables, ce qui revient à dire qu'on peut, dans une intégrale donnée, désigner comme on veut les variables par rapport auxquelles on intègre, on a aussi

$$\int \eta_1^2 f_1\,d\omega_1 = \int \eta^2 f\,d\omega = \frac{\rho}{m}\,\overline{\eta^2}, \qquad \ldots,$$

et, puisque de plus,

$$\bar{\mathfrak{x}} = \bar{\mathfrak{y}} = \bar{\mathfrak{z}} = 0,$$

on a donc

$$(213) \qquad \begin{cases} B_5(\mathfrak{x}^2) = \sqrt{\dfrac{K_1}{2m^5}}\,A_2\rho^2(\overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} - 2\overline{\xi^2} - \bar{\eta}.\bar{\eta} - \bar{\zeta}.\bar{\zeta} + 2\,\bar{\xi}.\bar{\xi}) \\ \qquad = \sqrt{\dfrac{K_1}{2m^5}}\,A_2\rho^2\,(\overline{\mathfrak{y}^2} + \overline{\mathfrak{z}^2} - 2\overline{\mathfrak{x}^2}) \\ \qquad = \sqrt{\dfrac{K_1}{2m^5}}\,A_2\rho^2(\overline{\mathfrak{c}^2} - 3\overline{\mathfrak{x}^2}). \end{cases}$$

$\mathfrak{c} = \sqrt{\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2}$ est la vitesse d'une molécule relativement au mouvement moyen de toutes les molécules de l'élément de volume.

Maxwell calcule la grandeur $B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y})$ par un changement de coordonnées. Choisissons de nouveaux axes des x et des y obtenus en faisant tourner les anciens de l'angle λ dans le plan xy. En désignant les grandeurs relatives à ces nouveaux axes par les lettres majuscules correspondantes, on a alors

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{X}\cos\lambda - \mathfrak{Y}\sin\lambda, \qquad \mathfrak{y} = \mathfrak{Y}\cos\lambda + \mathfrak{X}\sin\lambda, \qquad \mathfrak{p} = \mathfrak{P}\cos\lambda - \mathfrak{Q}\sin\lambda, \quad \ldots.$$

En substituant ces valeurs dans l'équation (206), nous y obtenons des termes avec $\cos^2\lambda$, avec $\cos\lambda\sin\lambda$ et $\sin^2\lambda$. Posons $\lambda = 0$, nous voyons que les premiers doivent être égaux par eux-mêmes; en posant $\lambda = \frac{\pi}{2}$, nous voyons de même que cela a lieu aussi pour les derniers; de sorte que les termes multipliés par $\sin\lambda\cos\lambda$ doivent aussi être égaux dans les deux membres. En les égalant, il vient

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\mathfrak{X}'\mathfrak{Y}' + \mathfrak{X}'_1\mathfrak{Y}'_1 - \mathfrak{X}\mathfrak{Y} - \mathfrak{X}_1\mathfrak{Y}_1)\,g\,b\,db\,d\varepsilon = -3\sqrt{\frac{K_1}{2m}}\,A_1\,\mathfrak{P}\mathfrak{Q}.$$

Puisque les nouveaux axes de coordonnées sont, comme les an-

ciens, entièrement arbitraires, on peut remplacer les majuscules par des minuscules, et, en effectuant les intégrations successives exactement comme dans l'expression (206), il vient

$$(214)\quad \left\{\begin{aligned} B_5(\mathfrak{r}\mathfrak{y}) &= \frac{1}{2}\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\mathfrak{r}'\mathfrak{y}'+\mathfrak{r}'_1\mathfrak{y}'_1-\mathfrak{r}\mathfrak{y}-\mathfrak{r}_1\mathfrak{y}_1)\, g\, b\, f f_1\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon \\ &= -3\sqrt{\frac{K_1}{2m^5}}\, A_2\rho^2(\overline{\xi\eta}-\bar{\xi}.\bar{\eta}) = -3\sqrt{\frac{K_1}{2m^5}}\,\rho^2 A_2\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}}. \end{aligned}\right.$$

22. — Temps de relaxation. — Équations hydrodynamiques en tenant compte du frottement intérieur. — Calcul de B_5 par les fonctions sphériques.

Nous allons substituer maintenant les valeurs que nous venons de trouver dans l'équation générale (187).

Considérons tout d'abord un cas tout à fait spécial : celui d'un gaz unique occupant un espace absolument illimité. Il n'y a pas de forces extérieures.

Supposons qu'au temps $t = 0$ le nombre des molécules dont les composantes de vitesse sont comprises entre ξ et $\xi + d\xi$, η et $\eta + d\eta$, ζ et $\zeta + d\zeta$ et situées dans un élément de volume do, soit égal à

$$f(\xi, \eta, \zeta, 0)\, do\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

f étant la même fonction pour tous les éléments de volume. A un certain temps t supposons que ce nombre devienne

$$f(\xi, \eta, \zeta, t)\, do\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Puisque tous les éléments de volume sont dans les mêmes conditions, $f(\xi, \eta, \zeta, t)$ a aussi la même valeur pour tous. Si l'on avait

$$f(\xi, \eta, \zeta, 0) = a\, e^{-hm[(\xi-u)^2+(\eta-v)^2+(\zeta-w)^2]},$$

a, h, u, v, w étant des constantes, nous aurions un gaz soumis à la loi de répartition de Maxwell, mais qui se déplacerait dans l'espace avec les composantes de vitesse constantes u, v, w. On aurait donc dans ce cas

$$\overline{(\xi-u)^2} = \overline{(\eta-v)^2} = \overline{(\zeta-w)^2},$$

$$\overline{(\xi-u)(\eta-v)} = \overline{(\xi-u)(\zeta-w)} = \overline{(\eta-v)(\zeta-w)} = 0,$$

et l'état du gaz, au déplacement près, ne changerait pas avec le temps.

Si $f(\xi, \eta, \zeta, 0)$ est une autre fonction quelconque de ξ, η, ζ, il règne dans le gaz au début une répartition de vitesses différente de celle de Maxwell, mais qui est la même dans chaque élément de volume. Elle change avec le temps, mais les composantes de la vitesse apparente du gaz

$$u = \bar{\xi} = \frac{\int \xi f\, d\omega}{\int f\, d\omega}, \qquad v = \bar{\eta} = \frac{\int \eta f\, d\omega}{\int f\, d\omega}, \qquad w = \bar{\zeta} = \frac{\int \zeta f\, d\omega}{\int f\, d\omega}$$

restent naturellement constantes, en vertu du principe du mouvement du centre de gravité. Posons encore

$$\xi - u = \mathfrak{r}, \qquad \eta - v = \mathfrak{y}, \qquad \zeta - w = \mathfrak{z},$$

les grandeurs

$$\overline{\mathfrak{r}^2} - \overline{\mathfrak{y}^2}, \qquad \overline{\mathfrak{r}^2} - \overline{\mathfrak{z}^2}, \qquad \overline{\mathfrak{y}^2} - \overline{\mathfrak{z}^2}, \qquad \overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}}, \qquad \overline{\mathfrak{r}\mathfrak{z}} \quad \text{et} \quad \overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}}$$

sont maintenant en général différentes de zéro, et nous allons chercher comment elles varient avec le temps. Il résulte tout d'abord de l'égalité (188), lorsque aucune grandeur n'est fonction de x, y, z,

$$\rho \frac{\partial \bar{\mathfrak{f}}}{\partial t} = m\, B_5(\mathfrak{f}). \tag{215}$$

En posant maintenant

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{r}^2 \quad \text{ou} \quad \mathfrak{f} = \mathfrak{r}\mathfrak{y},$$

il vient, à l'aide des égalités (213) et (214),

$$\frac{d\overline{\mathfrak{r}^2}}{dt} = \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}\, A_2 \rho (\overline{\mathfrak{c}^2} - 3\overline{\mathfrak{r}^2}), \qquad \frac{d\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}}}{dt} = -3\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}\, A_2 \rho\, \overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}}.$$

Comme pour la première de ces deux équations, on a aussi

$$\frac{d\overline{\mathfrak{y}^2}}{dt} = \sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}\, A_2 \rho (\overline{\mathfrak{c}^2} - 3\overline{\mathfrak{y}^2}),$$

et, par suite,

$$\frac{d(\overline{\mathfrak{r}^2} - \overline{\mathfrak{y}^2})}{dt} = -3\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}\, A_2 \rho (\overline{\mathfrak{r}^2} - \overline{\mathfrak{y}^2}).$$

Puisque tout est indépendant de x, y, z, les dérivées par rapport à t doivent être prises dans leur sens habituel. Puisque, de plus, tous les éléments de volume se comportent de la même façon, il entre exactement autant de molécules par une face d'un élément qu'il en sort par la face opposée. La densité ρ doit donc rester constante. L'intégration de cette équation donne donc, en désignant par l'indice zéro

placé à l'endroit encore libre, les valeurs au temps zéro

$$\overline{\mathfrak{x}^2} - \overline{\mathfrak{y}^2} = \left(\overline{\mathfrak{x}_0^2} - \overline{\mathfrak{y}_0^2}\right) e^{-3\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}A_2\rho t}, \qquad \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}} = \left(\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}}\right)_0 e^{-3\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}A_2\rho t}.$$

En multipliant par ρ et reprenant les désignations (179)

$$X_x - Y_y = (X_x^0 - Y_y^0)\, e^{-3\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}A_2\rho t}, \qquad X_y = X_y^0\, e^{-3\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}A_2\rho t}.$$

On a naturellement des équations semblables pour les autres axes de coordonnées. Donc, dans le cas tout spécial que nous venons de considérer, la différence des pressions normales dans deux directions différentes ($X_x - Y_y$ par exemple), aussi bien que la force tangentielle (X_y par exemple), décroissent en progression géométrique quand le temps croît. Elles deviennent e fois plus petites que leur valeur initiale au bout d'un temps

$$\tau = \frac{1}{3A_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{K_1}}, \tag{216}$$

qui est le même pour toutes ces fonctions et que Maxwell appelle le *temps de relaxation*. Nous verrons qu'il est excessivement petit.

Revenons maintenant au cas le plus général.

Ordinairement on n'aura plus $\rho\overline{\mathfrak{x}^2} = \rho\overline{\mathfrak{y}^2} = \rho\overline{\mathfrak{z}^2}$, mais ces grandeurs seront encore très voisines. Calculons donc leur différence avec une grandeur unique qui leur soit à peu près égale. Choisissons par exemple leur moyenne arithmétique. En négligeant certaines quantités, ce qui est nécessaire pour l'exactitude des égalités (181), cette moyenne est égale à la grandeur désignée par p; désignons-la donc encore par p; posons, par conséquent,

$$p = \frac{\rho}{3}\left(\overline{\mathfrak{x}^2} + \overline{\mathfrak{y}^2} + \overline{\mathfrak{z}^2}\right) = \frac{\rho}{3}\overline{\mathfrak{c}^2}. \tag{217}$$

Désignons le membre de droite de l'équation (189) par $\mathfrak{r}$ et substituons à gauche à $B_5(\mathfrak{x}^2)$ la valeur (213), il vient

$$\overline{\mathfrak{c}^2} - 3\overline{\mathfrak{x}^2} = \frac{1}{A_2\rho^2}\sqrt{\frac{2m^3}{K_1}}\,\mathfrak{r}. \tag{218}$$

Cherchons directement la petite différence des deux grandeurs

$$\overline{\mathfrak{c}^2} = \overline{\mathfrak{x}^2} + \overline{\mathfrak{y}^2} + \overline{\mathfrak{z}^2} \quad \text{et} \quad 3\overline{\mathfrak{x}^2}.$$

Cette différence et, par conséquent, le premier terme de l'équation précédente sont pour nous des quantités petites du premier ordre; nous n'avons donc besoin de conserver dans le terme de droite que les termes d'un ordre de grandeur supérieur. Les termes d'un ordre inférieur sont aussi d'un ordre de grandeur plus petit que $\overline{\mathfrak{c}^2} - 3\overline{\mathfrak{x}^2}$. Nous pouvons donc poser, dans l'expression $\mathfrak{r}$,

$$\rho\overline{\mathfrak{x}^2} = \rho\overline{\mathfrak{y}^2} = \rho\overline{\mathfrak{z}^2} = p, \qquad \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}} = \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}} = \overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}} = \overline{\mathfrak{x}^3} = \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2} = \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}^2} = 0.$$

Nous avons vu qu'on a alors [*voir* (191)] :

$$\mathfrak{r} = \rho\frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} + 2p\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Cherchons à trouver $\overline{\mathfrak{x}^2}$, puis X_x et à montrer qu'ils sont indépendants de l'état actuel; nous devons pour cela éliminer encore le terme qui contient une dérivée prise par rapport au temps, ce qui est facile puisque nous avons trouvé, avec le même degré d'exactitude,

$$\rho\frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} = -\frac{2p}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right).$$

On a donc, dans une première approximation,

$$\mathfrak{r} = \frac{2p}{3}\left(2\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z}\right).$$

Les termes suivants de l'expression de $\mathfrak{r}$ donnent dans $\overline{\mathfrak{c}^2} - 3\overline{\mathfrak{x}^2}$ des termes d'un ordre de grandeur plus faible, que nous négligeons. Donc, d'après (218),

$$\overline{\mathfrak{c}^2} - 3\overline{\mathfrak{x}^2} = \frac{2p}{3A_2\rho^2}\sqrt{\frac{2m^3}{K_1}}\left(2\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

et, puisqu'on a posé $\rho\overline{\mathfrak{c}^2} = 3p$,

$$X_x = \rho\overline{\mathfrak{x}^2} = p - \frac{2p}{9A_2\rho}\sqrt{\frac{2m_3}{K_1}}\left(2\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z}\right).$$

Substituons maintenant dans l'égalité (190) la valeur (214) pour $B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y})$. Nous pouvons, pour les mêmes motifs que précédemment, poser dans le second membre de cette égalité

$$\rho\overline{\mathfrak{x}^2} = \rho\overline{\mathfrak{y}^2} = \rho\overline{\mathfrak{z}^2} = p$$

et supposer nuls les termes qui contiennent sous le trait horizontal

des puissances impaires de $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ ou $\mathfrak{z}$. Il vient ainsi

$$\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}} = -\frac{p}{3A_3\rho^2}\sqrt{\frac{2m^3}{K_1}}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right). \tag{218a}$$

En posant, pour abréger,

$$\frac{p}{3A_3\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} = p\tau = \mathfrak{R}, \tag{219}$$

on obtient les valeurs définitives suivantes

$$\left\{\begin{aligned}
X_x &= \rho\overline{\mathfrak{x}^2} = p - \frac{2\mathfrak{R}}{3}\left(2\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z}\right),\\
Y_y &= \rho\overline{\mathfrak{y}^2} = p - \frac{2\mathfrak{R}}{3}\left(2\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial w}{\partial z}\right),\\
Z_z &= \rho\overline{\mathfrak{z}^2} = p - \frac{2\mathfrak{R}}{3}\left(2\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y}\right),\\
X_y &= Y_x = \rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}} = -\mathfrak{R}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right),\\
X_z &= Z_x = \rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}} = -\mathfrak{R}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right),\\
Y_z &= Z_y = \rho\overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}} = -\mathfrak{R}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right).
\end{aligned}\right. \tag{220}$$

Ces égalités ne sont naturellement pas encore absolument exactes; mais leur exactitude est d'un degré supérieur à celle des égalités

$$X_x = Y_y = Z_z = p, \qquad X_y = Y_x = X_z = Z_x = Y_z = Z_y = 0.$$

En substituant ces valeurs dans les équations du mouvement (185), il vient

$$\left\{\begin{aligned}
&\rho\frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x} - \mathfrak{R}\left[\Delta u + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right] - \rho X = 0,\\
&\rho\frac{dv}{dt} + \frac{\partial p}{\partial y} - \mathfrak{R}\left[\Delta v + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right] - \rho Y = 0,\\
&\rho\frac{dw}{dt} + \frac{\partial p}{\partial z} - \mathfrak{R}\left[\Delta w + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right] - \rho Z = 0.
\end{aligned}\right. \tag{221}$$

$\mathfrak{R}$ a été considéré ici comme une constante, ce qui n'est pas non plus rigoureusement exact, puisque $\mathfrak{R}$ est une fonction de la température et qu'elle varie par la compression ou la dilatation. Mais cela n'a guère d'importance, car l'influence de la température sur $\mathfrak{R}$ est encore contestée, et les gaz dans un mouvement peu rapide se déplacent à peu près comme des fluides incompressibles, sans compression ni dilatation appréciables par conséquent. Les équations (221) sont les équations connues de l'Hydrodynamique corrigées du frotte-

ment intérieur. Ces équations sont satisfaites, et l'on obtient donc un mouvement possible en supposant p constant,

$$X = Y = Z = 0, \qquad v = w = 0, \qquad u = ay.$$

Cela revient à dire que chaque tranche du gaz parallèle au plan des xz se déplace sur elle-même avec une vitesse ay dans la direction de l'axe des x. a est la différence de vitesse de deux de ces tranches distantes l'une de l'autre de l'unité de longueur. Il faudra naturellement maintenir fixe une de ces tranches et en entraîner une autre d'un mouvement constant. La force tangentielle sur l'élément de surface de cette tranche a, d'après la formule (220), la valeur $a\mathfrak{R}$; $\mathfrak{R}$ est donc la grandeur que nous avons déjà appelée, au n° 12, le *coefficient de frottement*. Il résulte de la formule (219) qu'il est proportionnel à $\frac{p}{\rho}$, donc à la température absolue; mais à une température donnée il ne dépend ni de la pression ni de la densité. Cette dernière propriété subsiste si les molécules sont des sphères élastiques; mais $\mathfrak{R}$ est alors proportionnel à la racine carrée de la température absolue. On ne peut naturellement pas calculer les chemins moyens avec la valeur numérique de $\mathfrak{R}$ dans le cas actuel, car la fin d'un choc n'est pas définie d'une façon précise; on n'obtient qu'une relation entre la masse m d'une molécule et la constante K_1 de la loi d'action des molécules. On peut aussi calculer le temps de relaxation $\tau = \frac{\mathfrak{R}}{p}$.

La valeur de $\mathfrak{R}$, obtenue au n° 12 pour l'azote, donne, à la pression 76 et à la température de 15°C., $\tau = 2 \cdot 10^{-10}$ secondes environ.

Occupons-nous maintenant du calcul de $B_5(\mathfrak{x}^3)$, $B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2)$, etc. Il n'y a aucune difficulté à élever à la troisième puissance l'expression (201) et à effectuer l'intégration comme nous l'avons fait dans le calcul de $B_5(\mathfrak{x}^2)$. Le même changement de coordonnées que nous avons déjà employé donnera ensuite les valeurs de $B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2)$ et $B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{z}^2)$.

On obtiendra par symétrie les autres B_5 qui contiennent sous le signe fonction des termes du troisième degré en $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ et $\mathfrak{z}$. $B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y}\mathfrak{z})$ devrait se trouver par un changement de coordonnées dans l'espace.

Mais nous allons prendre un autre moyen que Maxwell a indiqué dans les derniers mois de sa vie, dans des Notes ajoutées à son Traité : *On stresses in rarified gases* (1).

(1) *Phil. Trans. of A. Roy. Soc.*, t. 1; 1879. — *Scient. Pap.*, t. II, p. 681.

Nous appellerons *fonction sphérique solide* (¹) de degré n toute fonction p de degré n en x, y, z qui satisfait à la relation

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0.$$

Si nous posons

$$x = \cos\lambda, \qquad y = \sin\lambda\cos\nu, \qquad z = \sin\lambda\sin\nu,$$

elle devient une fonction sphérique superficielle de degré n, $p^{(n)}(\lambda, \nu)$.

Désignons de plus par $P^{(n)}(\mu)$ le coefficient de x^n dans le développement ordonné de

$$(222) \qquad (1 - 2\mu x + x^2)^{-\frac{1}{2}}$$

(fonction sphérique zonale, fonction sphérique d'un argument).

Soient maintenant :

G et G′ deux points arbitraires d'une sphère ;

λ et ν, λ' et ν' leurs coordonnées polaires ;

G_i l'un quelconque de $n+1$ autres points arbitraires, de coordonnées λ_i et ν_i.

On a alors (²)

$$(223) \qquad p^{(n)}(\lambda', \nu') = \sum_{i=1}^{i=2n+1} c_i P^{(n)}(s'_i),$$

où s'_i est le cosinus de l'angle sphérique $G'G_i$. Pour chaque point, c_i est un coefficient constant qui peut être déterminé. Laissons les points G et G_i constants, et supposons que G′ décrive un cercle de façon à laisser toujours constant l'angle sphérique GG′. Soit μ son cosinus. Soit enfin ε l'angle du grand cercle GG′ et d'un grand cercle fixe mené par G. On a tout d'abord

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} p^{(n)}(\lambda', \nu')\, d\varepsilon = \sum_{i=1}^{i=2n+1} \frac{c_i}{2\pi}\int_0^{2\pi} P^{(n)}(s'_i)\, d\varepsilon.$$

De plus (³)

$$\int_0^{2\pi} P^{(n)}(s'_i)\, d\varepsilon = 2\pi P^{(n)}(\mu)\, P^{(n)}(s_i),$$

(¹) *Körperliche.*

(²) Heine, *Handbuch der Kugelfunctionen*, 2ᵉ édit., p. 322.

(³) Heine, *Id.*, p. 313.

où s_i est le cosinus de l'angle sphérique GG_i. On a ainsi

$$\int_0^{2\pi} p^{(n)}(\lambda', \nu')\, d\varepsilon = 2\pi\, P^{(n)}(\mu) \sum_{i=1}^{i=2n+1} c_i P^{(n)}(s_i).$$

Mais, comme dans l'égalité (223), on peut avoir la valeur de $p^{(n)}(\lambda, \nu)$. On obtient ainsi la formule définitive

$$\int_0^{2\pi} p^{(n)}(\lambda', \nu')\, d\varepsilon = 2\pi\, P^{(n)}(\mu)\, p^{(n)}(\lambda, \nu) \text{ (1)}. \tag{224}$$

Nous allons montrer maintenant l'application de cette propriété au calcul de B_5 dans des cas particuliers, et calculer tout d'abord encore une fois $B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y})$.

Soient encore

$$\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi', \eta', \zeta', \xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$$

les composantes de vitesse de deux molécules avant et après le choc;

$$\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}, \mathfrak{x}_1, \mathfrak{y}_1, \mathfrak{z}_1, \mathfrak{x}', \mathfrak{y}', \mathfrak{z}', \mathfrak{x}'_1, \mathfrak{y}'_1, \mathfrak{z}'_1$$

les mêmes vitesses relativement au mouvement moyen de toutes les molécules m contenues dans un élément de volume, de façon que u, v, w étant les composantes de vitesse de ce mouvement moyen, l'on ait

$$\xi - \mathfrak{x} = u, \qquad \eta - \mathfrak{y} = v, \qquad \ldots\ldots$$

Soient de plus, avant et après le choc,

$$\mathfrak{p} = \xi - \xi_1 = \mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1, \qquad \mathfrak{q} = \eta - \eta_1 = \mathfrak{y} - \mathfrak{y}_1, \qquad \mathfrak{r} = \zeta - \zeta_1 = \mathfrak{z} - \mathfrak{z}_1,$$
$$\mathfrak{p}' = \xi' - \xi'_1 = \mathfrak{x}' - \mathfrak{x}'_1, \qquad \mathfrak{q}' = \eta' - \eta'_1 = \mathfrak{y}' - \mathfrak{y}'_1, \qquad \mathfrak{r}' = \zeta' - \zeta'_1 = \mathfrak{z}' - \mathfrak{z}'_1$$

les composantes des vitesses relatives g et g' de la molécule m par rapport à la molécule m_1, en appelant ainsi celle qui a avant le choc la vitesse ξ_1, η_1, ζ_1, quoiqu'elle ait ici la même masse m. Désignons enfin par

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{x} + \mathfrak{x}_1 = \mathfrak{x}' + \mathfrak{x}'_1, \qquad \mathfrak{v} = \mathfrak{y} + \mathfrak{y}_1 = \mathfrak{y}' + \mathfrak{y}'_1, \qquad \mathfrak{w} = \mathfrak{z} + \mathfrak{z}_1 = \mathfrak{z}' + \mathfrak{z}'_1$$

le double des composantes de vitesse du centre de gravité du système formé par les deux molécules qui se heurtent dans le mouvement de ce centre de gravité relativement au mouvement moyen de toutes

(1) Je dois à M. le professeur Gegenbauer cette démonstration du théorème de Maxwell. (N. de l'A.)

les molécules m de l'unité de volume. Elles sont égales avant et après le choc.

On a donc

$$\begin{aligned} 4\mathfrak{r}\mathfrak{y} &= \mathfrak{p}\mathfrak{q} + \mathfrak{u}\mathfrak{q} + \mathfrak{v}\mathfrak{p} + \mathfrak{u}\mathfrak{v}, \\ 4\mathfrak{r}_1\mathfrak{y}_1 &= \mathfrak{p}\mathfrak{q} - \mathfrak{u}\mathfrak{q} - \mathfrak{v}\mathfrak{p} + \mathfrak{u}\mathfrak{v}, \\ 4\mathfrak{r}'\mathfrak{y}' &= \mathfrak{p}'\mathfrak{q}' + \mathfrak{u}\mathfrak{q}' + \mathfrak{v}\mathfrak{p}' + \mathfrak{u}\mathfrak{v}, \\ 4\mathfrak{r}'_1\mathfrak{y}'_1 &= \mathfrak{p}'\mathfrak{q}' - \mathfrak{u}\mathfrak{q}' - \mathfrak{v}\mathfrak{p}' + \mathfrak{u}\mathfrak{v}, \end{aligned}$$

d'où

$$(225) \qquad 2(\mathfrak{r}'\mathfrak{y}' + \mathfrak{r}'_1\mathfrak{y}'_1 - \mathfrak{r}\mathfrak{y} - \mathfrak{r}_1\mathfrak{y}_1) = \mathfrak{p}'\mathfrak{q}' - \mathfrak{p}\mathfrak{q}.$$

Construisons de nouveau autour de m_1 une sphère de rayon 1. Les segments menés par m_1 parallèlement à l'axe des abscisses et aux vitesses relatives g et g' la rencontreront respectivement aux points X, G et G' (*fig.* 9, p. 149). λ, ν et λ', ν' seront les coordonnées polaires des points G et G' (c'est-à-dire que λ et λ' sont les angles $\mathrm{X}m_1\mathrm{G}$ et $\mathrm{X}m_1\mathrm{G}'$, ν et ν' les angles des plans $\mathrm{G}m\mathrm{X}$ et $\mathrm{G}'m\mathrm{X}$ avec le plan des xy). Puisque $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{q}$, $\mathfrak{r}$ et $\mathfrak{p}'$, $\mathfrak{q}'$, $\mathfrak{r}'$ sont les projections de g et g' sur les axes de coordonnées, on a

$$\begin{aligned} \mathfrak{p} &= g\cos\lambda, & \mathfrak{q} &= g\sin\lambda\cos\nu, & \mathfrak{r} &= g\sin\lambda\sin\nu, \\ \mathfrak{p}' &= g\cos\lambda', & \mathfrak{q}' &= g\sin\lambda'\cos\nu', & \mathfrak{r}' &= g\sin\lambda'\sin\nu', \end{aligned}$$

donc

$$\mathfrak{p}\mathfrak{q} = g^2 p^{(2)}(\lambda, \nu), \qquad \mathfrak{p}'\mathfrak{q}' = g^2 p^{(2)}(\lambda', \nu'),$$

où $p^{(2)}(\lambda, \nu)$ est la fonction sphérique superficielle $\cos\lambda\sin\lambda\cos\nu$.

Désignons comme précédemment par ε l'angle sphérique XGG' et par $\pi - 2\mathfrak{J}$ l'angle $\mathrm{G}m_1\mathrm{G}'$.

On a donc, d'après la propriété précédente,

$$(226) \qquad \int_0^{2\pi} p^{(2)}(\lambda', \nu')\,d\varepsilon = 2\pi p^{(2)}(\lambda, \nu)\,\mathrm{P}^{(2)}(\mu),$$

où

$$\mu = \cos(\pi - 2\mathfrak{J}).$$

Par le développement de (222), on trouve

$$\mathrm{P}^{(2)}(\mu) = \frac{3}{2}\mu^2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}\cos^2(2\mathfrak{J}) - \frac{1}{2} = 1 - 6\sin^2\mathfrak{J}\cos^2\mathfrak{J}.$$

D'où il vient

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (\mathfrak{r}'\mathfrak{y}' + \mathfrak{r}'_1\mathfrak{y}'_1 - \mathfrak{r}\mathfrak{y} - \mathfrak{r}_1\mathfrak{y}_1)\,d\varepsilon &= -\pi g^2 p^{(2)}(\lambda, \nu)\,6\sin^2\mathfrak{J}\cos^2\mathfrak{J} \\ &= -6\pi\,\mathfrak{p}\mathfrak{q}\sin^2\mathfrak{J}\cos^2\mathfrak{J}. \end{aligned}$$

D'où, en se reportant à l'équation (208),

$$\int_0^\infty gb\,db \int_0^{2\pi} (\mathfrak{x}'\mathfrak{y}' + \mathfrak{x}'_1\mathfrak{y}'_1 - \mathfrak{x}\mathfrak{y} - \mathfrak{x}_1\mathfrak{y}_1)\,d\varepsilon = -3\,A_2\sqrt{\frac{K_1}{2m}}\,\mathfrak{p}\mathfrak{q},$$

$$\begin{aligned} B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y}) &= \frac{1}{2}\int\!\!\int\!\!\int_0^\infty\!\!\int_0^{2\pi} (\mathfrak{x}'\mathfrak{y}' + \mathfrak{x}'_1\mathfrak{y}'_1 - \mathfrak{x}\mathfrak{y} - \mathfrak{x}_1\mathfrak{y}_1)\,gb\,ff_1\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon \\ &= -\frac{3}{2}\,A_2\sqrt{\frac{K_1}{2m}}\int\!\!\int \mathfrak{p}\mathfrak{q}\,ff_1\,d\omega\,d\omega_1, \end{aligned}$$

d'où enfin, d'après la formule (212),

$$B_5(\mathfrak{x}\mathfrak{y}) = -3\,A_2\,\rho^2\sqrt{\frac{K_1}{2m^5}}\,\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}}.$$

L'équation (226) étant satisfaite pour chaque fonction sphérique du second degré, il vient, d'une façon générale,

$$B_5[p^{(2)}(\mathfrak{x},\mathfrak{y})] = -3\,A_2\,\rho^2\sqrt{\frac{K_1}{2m^5}}\,\overline{p^{(2)}(\mathfrak{x},\mathfrak{y})};$$

par exemple

$$B_5(\mathfrak{x}^2 - \mathfrak{y}^2) = -3\,A_2\,\rho^2\sqrt{\frac{K_1}{2m^5}}\,(\overline{\mathfrak{x}^2} - \overline{\mathfrak{y}^2}).$$

Si f n'est pas fonction de x, y, z, si $X = Y = Z = 0$ et si les parois sont sans influence, il résulte de l'égalité (188)

$$(227) \qquad \rho\,\frac{d\overline{\mathfrak{f}}}{dt} = m\,B_5(\mathfrak{f}).$$

Si donc $\mathfrak{f}$ est une fonction sphérique quelconque du second degré, on a, en général,

$$(228) \qquad \overline{\mathfrak{f}} = \overline{\mathfrak{f}_0}\,e^{-3A_2\rho\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}}.$$

Donc

$$(229) \qquad \frac{1}{\tau} = \frac{\mathfrak{N}}{P} = 3\,A_2\,\rho\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}}$$

est l'inverse du temps de relaxation pour toutes les fonctions sphériques du second degré de $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$, c'est-à-dire du temps pendant lequel, par suite des chocs, la valeur moyenne d'une de ces fonctions s'abaisse à la fraction $\frac{1}{e}$ de sa valeur; nous l'avions d'ailleurs déjà trouvé autrement.

Passons maintenant à des fonctions sphériques du troisième degré, par exemple $\mathfrak{x}^3 - 3\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2$. On trouve, comme pour (225),

$$4[\mathfrak{x}'^3 + \mathfrak{x}_1'^3 - \mathfrak{x}^3 - \mathfrak{x}_1^3 - 3(\mathfrak{x}'\mathfrak{y}'^2 + \mathfrak{x}_1'\mathfrak{y}_1'^2 - \mathfrak{x}\mathfrak{y}^2 - \mathfrak{x}_1\mathfrak{y}_1^2)]$$
$$= 3\mathfrak{u}(\mathfrak{p}'^2 - \mathfrak{q}'^2 - \mathfrak{p}^2 + \mathfrak{q}^2) - 6\mathfrak{v}(\mathfrak{p}'\mathfrak{q}' - \mathfrak{p}\mathfrak{q}).$$

Désignons par Φ l'expression entre crochets; on a, d'après la propriété des fonctions sphériques,

$$\int_0^{2\pi} \Phi\, d\varepsilon = \frac{3\pi}{2}(\mathfrak{u}\mathfrak{p}^2 - \mathfrak{u}\mathfrak{q}^2 - 2\mathfrak{v}\mathfrak{p}\mathfrak{q})\,\frac{3}{2}(\mu^2 - 1).$$

Ici

$$\mu^2 - 1 = -4\sin^2\mathfrak{I}\cos^2\mathfrak{I}.$$

En posant, de plus,

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{x} + \mathfrak{x}_1, \qquad \mathfrak{v} = \mathfrak{y} + \mathfrak{y}_1, \qquad \mathfrak{p} = \mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1, \qquad \mathfrak{q} = \mathfrak{y} - \mathfrak{y}_1,$$

en appliquant la formule (212) et remarquant que $\overline{\mathfrak{x}} = \overline{\mathfrak{y}} = \overline{\mathfrak{z}}$, il vient, d'après l'équation (208),

$$(230)\quad \begin{cases} B_5(\mathfrak{x}^3 - 3\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2) = \dfrac{1}{2}\displaystyle\int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi} \Phi f f_1\, g b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon \\ \qquad = -\dfrac{9}{2}A_2\rho^2\sqrt{\dfrac{K_1}{2m^5}}(\overline{\mathfrak{x}^3} - 3\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2}) = -\dfrac{3p\rho}{2m\mathfrak{R}}(\overline{\mathfrak{x}^3} - 3\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2}). \end{cases}$$

L'égalité est valable pour toute fonction sphérique du troisième degré. On a, en général,

$$(231)\qquad B_5[p^{(3)}(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z})] = -\frac{3p\rho}{2m\mathfrak{R}}\overline{p^{(3)}(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z})}.$$

L'inverse du temps de relaxation d'une fonction sphérique du troisième degré est donc

$$\frac{3}{2}\frac{p}{\mathfrak{R}}.$$

Toute fonction entière du troisième degré de $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ peut être regardée comme la somme de fonctions sphériques du troisième degré et des trois fonctions $\mathfrak{x}(\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2)$, $\mathfrak{y}(\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2)$ et $\mathfrak{z}(\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2)$ multipliées par des constantes. Ces trois dernières fonctions sont les produits par l'expression $\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2$ des fonctions sphériques du premier degré. Nous n'avons pas encore trouvé le temps de relaxation de ces produits.

Mais on a

$$2[\mathfrak{x}'(\mathfrak{x}'^2+\mathfrak{y}'^2+\mathfrak{z}'^2)+\mathfrak{x}'_1(\mathfrak{x}'^2_1+\mathfrak{y}'^2_1+\mathfrak{z}'^2_1)-\mathfrak{x}(\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2)-\mathfrak{x}_1(\mathfrak{x}_1^2+\mathfrak{y}_1^2+\mathfrak{z}_1^2)]$$
$$=\mathfrak{u}(\mathfrak{p}'^2-\mathfrak{p}^2)+\mathfrak{v}(\mathfrak{p}'\mathfrak{q}'-\mathfrak{p}\mathfrak{q})+\mathfrak{w}(\mathfrak{p}'\mathfrak{r}'-\mathfrak{p}\mathfrak{r}).$$

Désignons par Ψ l'expression entre crochets; on a

$$\int_0^{2\pi}\Psi\,d\varepsilon=+\left[\frac{\mathfrak{u}}{6}(2\mathfrak{p}^2-\mathfrak{q}^2-\mathfrak{r}^2)+\frac{\mathfrak{v}}{2}\mathfrak{p}\mathfrak{q}+\frac{\mathfrak{w}}{2}\mathfrak{p}\mathfrak{r}\right]3\pi(\mu^2-1).$$

$$(231^a)\quad \int_0^\infty gb\,db\int_0^{2\pi}d\varepsilon\,\Psi=-\frac{1}{2}[\mathfrak{u}(2\mathfrak{p}^2-\mathfrak{q}^2-\mathfrak{r}^2)+3\mathfrak{v}\mathfrak{p}\mathfrak{q}+3\mathfrak{w}\mathfrak{p}\mathfrak{r}]A_2\sqrt{\frac{2K_1}{m}},$$

d'où

$$(232)\quad \begin{cases} B_5[\mathfrak{x}(\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2)]=\dfrac{1}{2}\displaystyle\iiint_0^\infty\int_0^{2\pi}\Psi f f_1\, gb\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon \\ =-2A_2\rho^2\sqrt{\dfrac{K_1}{2m^5}}(\overline{\mathfrak{x}^3}+\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2}+\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}^2})=-\dfrac{2p\rho}{3m\mathfrak{R}}(\overline{\mathfrak{x}^3}+\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}^2}+\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}^2}). \end{cases}$$

Donc

$$(233)\quad B_5[(\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2)p^{(1)}(\mathfrak{x},\mathfrak{y},\mathfrak{z})]=-\frac{2p\rho}{3m\mathfrak{R}}\overline{(\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2)p^{(1)}(\mathfrak{x},\mathfrak{y},\mathfrak{z})},$$

et l'inverse du temps de relaxation du produit de $\mathfrak{x}^2+\mathfrak{y}^2+\mathfrak{z}^2$ par une fonction sphérique du premier degré est

$$\frac{2}{3}\frac{p}{\mathfrak{R}}.$$

23. — Conductibilité calorifique. — Deuxième méthode d'approximation.

Posons maintenant, dans l'équation (188), $\mathfrak{f}=\mathfrak{x}^3$, et, tout d'abord, gardons encore les termes de l'ordre de grandeur le plus élevé seulement, ce qui revient à négliger la différence entre l'état de notre gaz et celui d'un gaz qui serait entraîné avec une vitesse constante de façon que $\overline{\mathfrak{x}^3}=\overline{\mathfrak{y}\mathfrak{x}^3}=\overline{\mathfrak{x}^2\mathfrak{y}}=0$, etc. L'équation (188) nous donne alors

$$mB_5(\mathfrak{x}^3)=\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}^4})}{\partial x}-3\overline{\mathfrak{x}^2}\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{x}^2})}{\partial x}.$$

Puisque l'approximation que nous faisons ici revient à calculer les termes qu'il y aurait si la répartition de Maxwell régnait dans le gaz, en écrivant $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ pour ξ, η, ζ, on peut appliquer la formule (49) en

remplaçant toujours ξ, η, ζ par $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$. On obtient

$$\rho\overline{\mathfrak{r}^4} = 3\rho(\overline{\mathfrak{r}^2})^2 = \frac{3p^2}{\rho}, \qquad \rho\overline{\mathfrak{r}^2} = p.$$

Donc

$$m\mathrm{B}_5(\mathfrak{r}^3) = 3p\,\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial x}.$$

En posant, dans l'équation (188), $\mathfrak{f} = \mathfrak{r}\mathfrak{y}^2$, il vient, avec la même approximation,

$$m\mathrm{B}_5(\mathfrak{r}\mathfrak{y}^2) = \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}^2\mathfrak{y}^2})}{\partial x} - \overline{\mathfrak{y}^2}\,\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}^2})}{\partial x}.$$

Et, puisque $\overline{\mathfrak{r}^2\mathfrak{y}^2} = \overline{\mathfrak{r}^2}\,.\,\overline{\mathfrak{y}^2} = \frac{p^2}{\rho^2}$,

$$m\mathrm{B}_5(\mathfrak{r}\mathfrak{y}^2) = p\,\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial x}.$$

De même

$$m\mathrm{B}_5(\mathfrak{r}\mathfrak{z}^2) = p\,\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial x},$$

d'où

$$m\mathrm{B}_5(\mathfrak{r}^3 - 3\mathfrak{r}\mathfrak{y}^2) = 0,$$

$$m\mathrm{B}_5(\mathfrak{r}^3 + \mathfrak{r}\mathfrak{y}^2 + \mathfrak{r}\mathfrak{z}^2) = 5p\,\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial x},$$

et, d'après les égalités (230) et (232),

$$(234)\quad \begin{cases} \overline{\mathfrak{r}^3} - 3\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}^2} = \overline{\mathfrak{r}^3} - 3\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{z}^2} = 0, \\ \rho(\overline{\mathfrak{r}^3} + \overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}^2} + \overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}^2}) = -\frac{15\mathfrak{R}}{2}\,\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial x}. \end{cases}$$

D'où il résulte

$$(235)\quad \begin{cases} \overline{\mathfrak{r}^3} = -\frac{9}{2}\frac{\mathfrak{R}}{\rho}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial x}, \qquad \overline{\mathfrak{r}\mathfrak{y}^2} = \overline{\mathfrak{r}\mathfrak{z}^2} = -\frac{3}{2}\frac{\mathfrak{R}}{\rho}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial x}, \\ \text{et de même} \\ \overline{\mathfrak{y}^3} = -\frac{9}{2}\frac{\mathfrak{R}}{\rho}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial y}, \qquad \overline{\mathfrak{r}^2\mathfrak{y}} = \overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}^2} = -\frac{3}{2}\frac{\mathfrak{R}}{\rho}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial y}, \\ \overline{\mathfrak{z}^3} = -\frac{9}{2}\frac{\mathfrak{R}}{\rho}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial z}, \qquad \overline{\mathfrak{r}\mathfrak{z}^2} = \overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}^2} = -\frac{3}{2}\frac{\mathfrak{R}}{\rho}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial z}. \end{cases}$$

On peut employer ces valeurs pour résoudre les équations (187) et (170) avec un degré d'approximation plus grand qu'on ne l'a fait jusqu'ici.

Ajoutons d'abord à l'équation (189) les équations analogues relatives aux axes des y et des z. On a

$$B_5(\mathfrak{x}^2) + B_5(\mathfrak{y}^2) + B_5(\mathfrak{z}^2) = 0.$$

Si l'on considère l'égalité (234) et les deux autres analogues obtenues par permutation circulaire, ainsi que l'équation de continuité (184), il vient, en substituant enfin les valeurs (220) à $\rho\overline{\mathfrak{x}^2} = X_x$, $\rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}} = X_y$, etc.,

$$(236)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{3\rho}{2}\frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt} = \frac{p}{\rho}\frac{d\rho}{dt} + \frac{15}{4}\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left[\mathfrak{R}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[\mathfrak{R}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[\mathfrak{R}\frac{\partial\left(\frac{p}{\rho}\right)}{\partial z}\right]\right\} \\ + \mathfrak{R}\left[2\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 - \frac{2}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right. \\ \left. + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2\right]. \end{aligned}\right.$$

$\frac{3p}{\rho} = \overline{\mathfrak{x}^2} + \overline{\mathfrak{y}^2} + \overline{\mathfrak{z}^2}$ est la moyenne du carré de la vitesse du mouvement calorifique d'une des molécules renfermées dans l'élément de volume do. Par *mouvement calorifique* nous entendons le mouvement relatif de la molécule par rapport au mouvement visible de la masse gazeuse contenue dans do (ce dernier ayant pour composantes de vitesse u, v, w). La masse totale contenue dans l'élément do est $\rho\, do$.

$$\frac{3}{2}\rho\, do\, \frac{d\left(\frac{p}{\rho}\right)}{dt}\, dt$$

est alors l'accroissement de quantité de chaleur, mesuré en unité de travail, c'est-à-dire l'augmentation, pendant le temps dt, de la force vive du mouvement calorifique de toutes les molécules contenues dans do. L'élément do ne doit pas forcément rester fixe ici dans l'espace; mais ses déformations et son mouvement de progression sont astreints à cette condition que chacun de ses points se déplace avec les composantes de vitesse u, v, w, qui sont elles-mêmes fonctions de x, y, z. Ce seront donc les mêmes molécules qui restent dans do, exception faite des échanges dus au mouvement moléculaire. La quantité de chaleur ainsi apportée sera introduite dans le calcul comme due au frottement interne.

Nous avons trouvé à la page 53 la valeur $-p\,d\Omega = -pk\,d\left(\frac{1}{\rho}\right)$ pour le travail de compression produit dans un gaz pendant le temps dt. Dans le cas actuel

$$k = \rho\,do, \qquad d\,\frac{1}{\rho} = -\frac{1}{\rho^2}\frac{d\rho}{dt}\,dt.$$

Donc le terme

$$\frac{p}{\rho}\frac{d\rho}{dt}\,dt\,do$$

de l'équation (236) représente le travail produit sur do pendant le temps dt par la pression extérieure p, c'est-à-dire la chaleur de compression produite par la pression p. Si l'on introduit alors les considérations qui permettent de calculer le travail dans la déformation d'un corps élastique, on trouve que le produit par $do\,dt$ du dernier terme de l'expression (236), soumis au facteur $\mathfrak{R}$ en dehors du signe de différentiation, représente le travail accompli pendant dt dans do par les forces supplémentaires qu'on doit ajouter à la pression p pour obtenir les forces X_x, X_y, ... données par les équations (220). Ce terme correspond donc à la chaleur due au frottement intérieur [1]. L'avant-dernier des termes de l'équation (236) multiplié par le facteur $\frac{15}{4}$ doit de même représenter, en unités de travail, la chaleur introduite dans l'élément de volume par la conductibilité calorifique.

Supposons que l'élément de volume soit un parallélépipède d'arêtes $dx\,dy\,dz$; traçons l'axe des x de gauche à droite, celui des y d'arrière en avant, celui des z de bas en haut; soient T la température, $\mathfrak{L}$ la constante de conductibilité calorifique. L'ancienne théorie de la conductibilité de Fourier, qui est confirmée à très peu près par l'expérience, nous apprend que

$$\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\,dy\,dz\,dt, \qquad \mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y}\,dx\,dz\,dt \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial z}\,dx\,dy\,dt$$

sont les quantités de chaleur qui sortent respectivement du parallélépipède à gauche, en arrière et en bas; et

$$\left[\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\right)dx\right]dy\,dz\,dt,$$

$$\left[\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y}\right)dy\right]dx\,dz\,dt,$$

$$\left[\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial z}\right)dz\right]dx\,dy\,dt$$

sont celles qui entrent par les faces situées en regard.

---

[1] *Voir* KIRCHHOFF, *Vorles. über Theorie der Wärme*, p 118; Teubner, 1894.

L'augmentation totale, due à la conductibilité, de la quantité de chaleur comprise dans le parallélépipède do est donc pendant dt :

$$(237) \qquad \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial z}\right)\right] do\, dt.$$

En dehors de cela, le terme de l'équation (236) affecté du coefficient $\frac{15}{4}$ est petit. Nous pouvons donc y négliger les infiniment petits d'ordre supérieur et considérer le gaz comme si u, v, w étaient constants et $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ donnés par la loi de répartition des vitesses de Maxwell. Son état intérieur sera donc déterminé seulement par $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$, et nous pouvons appliquer les formules des n^{os} 7 et 8 relatives à un gaz au repos. Si r est la constante gazeuse de notre gaz, R celle du gaz normal, $\frac{m}{\mu}$ la masse d'une molécule de ce dernier, on a, d'après la formule (52),

$$\frac{p}{\rho} = rT = \frac{R}{\mu} T.$$

Le produit par $do\, dt$ du terme de l'équation (236), affecté du coefficient $\frac{15}{4}$, s'écrit donc de la façon suivante :

$$\frac{15}{4}\frac{R}{\mu}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{R}\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{R}\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\mathfrak{R}\frac{\partial T}{\partial z}\right)\right] do\, dt.$$

Cela s'accorde parfaitement avec l'expression expérimentale (237), si l'on pose

$$(238) \qquad \mathfrak{L} = \frac{15}{4}\frac{R\mathfrak{R}}{\mu}.$$

Pour nous rendre indépendants de l'unité de chaleur, introduisons au lieu de R la chaleur spécifique. Puisque nous avons supposé qu'il n'existait aucun travail intramoléculaire, la grandeur β de l'équation (54) est nulle; cette équation donne donc

$$\gamma_v = \frac{3R}{2\mu},$$

d'où

$$(239) \qquad \mathfrak{L} = \frac{5}{2}\gamma_v\mathfrak{R}\ ^{(1)}.$$

(1) Ce n'est que par suite d'une erreur de calcul que Maxwell (*Phil. Mag.*, 4^e sér., t. XXXV, p. 216, mars 1868; *Scient. Pap.*, t. II, p. 77, form. 149) a trouvé seulement les $\frac{2}{3}$ de cette valeur. J'ai d'ailleurs déjà attiré l'attention là-dessus (*Sitzungsb. d. Wien. Ac.*, II^e partie, t. LXVI, p. 332; 1872). M. Poincaré a fait la même remarque (*C. R.*, t. CXVI, p. 1020; 893).

Cette valeur est $\frac{5}{2}$ fois plus grande que celle que donnait la formule (93), et, relativement aux observations, elle est sensiblement aussi excessive que l'autre était trop faible. On ne peut d'ailleurs pas s'attendre à un accord numérique dans des cas où les suppositions faites (par exemple $\beta = 0$) ne sont manifestement pas exactes. Puisque R, μ et par conséquent γ_v sont constants, $\mathfrak{C}$ dépend donc comme $\mathfrak{R}$ de la température et de la pression.

Nous sommes ainsi parvenus à des formules complètes qu'a aussi acceptées la théorie dite *descriptive,* à cela près qu'un des coefficients des termes représentant le frottement a ici une valeur spéciale, tandis qu'il est arbitraire dans cette théorie. Dans la théorie descriptive, $(p - X_x)\frac{3}{2\mathfrak{R}}$ est égal à

$$3\frac{\partial u}{\partial x} - \varepsilon\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

tandis qu'ici il est égal à

$$3\frac{\partial u}{\partial x} - \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right).$$

Donc, dans la théorie descriptive, dans l'expression de $X_x - \mathfrak{p}$ le terme dépendant de la compression

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

est multiplié par un coefficient qui est indépendant de celui de $\frac{\partial u}{\partial x}$, tandis que dans notre théorie le dernier de ces coefficients est exactement le triple de l'autre. Il en est de même pour Y_y et Z_z. Le dernier coefficient doit, aussi bien dans une des théories que dans l'autre, être le double du coefficient de

$$\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}$$

dans l'expression de Y_z, c'est-à-dire le double du coefficient de frottement déterminé expérimentalement.

Dans l'esprit de notre théorie, toutes ces formules ne sont qu'approchées. Il n'y a aucune difficulté à pousser l'approximation plus loin. Les équations qu'on obtiendrait ne s'accorderaient certainement pas à tous les points de vue avec l'expérience, puisque nos hypothèses renferment bien des points arbitraires, mais ce seront vraisemblablement des indications utiles pour les expérimentateurs. Leur étude au point de vue expérimental offrirait quelques chances de ré-

sultats, et il faut s'attendre à ce qu'elles nous apprennent des faits nouveaux en plus des équations hydrodynamiques.

Pour indiquer rapidement comment on pourrait pousser plus loin l'approximation, substituons dans les équations (189) et (190) les valeurs que nous avons trouvées. La dernière donne, en vertu des égalités (214), (235), (220), (52) et (238),

$$(239^a)\quad \left\{\begin{aligned} X_y = \rho\overline{\mathfrak{xy}} = -\frac{\mathfrak{R}}{p}\Big[\rho\frac{d\overline{\mathfrak{xy}}}{dt} + X_y\frac{\partial u}{\partial x} + Y_y\frac{\partial u}{\partial y} + Y_z\frac{\partial u}{\partial z} \\ + X_x\frac{\partial v}{\partial x} + X_y\frac{\partial v}{\partial y} + X_z\frac{\partial v}{\partial z} \\ -\frac{2}{5}\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y}\right) - \frac{2}{5}\frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{xy}\mathfrak{z}})}{\partial z}\Big].\end{aligned}\right.$$

Si l'on fait dans l'équation (188) la substitution $\mathfrak{f} = \mathfrak{xy}\mathfrak{z}$, on n'obtient que des termes qui s'annulent pour le degré d'exactitude que nous voulons atteindre maintenant. On peut donc supposer

$$m\,B_5(\mathfrak{xy}\mathfrak{z}) = -\frac{3p}{2\mathfrak{R}}\rho\overline{\mathfrak{xy}\mathfrak{z}}$$

égal à zéro, donc aussi

$$\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{xy}\mathfrak{z}})}{\partial z} = 0.$$

Pour X_x, X_y, ... il faut substituer à droite les valeurs (220). De plus, d'après (218^a),

$$\frac{d\overline{\mathfrak{xy}}}{dt} = -\frac{d}{dt}\left[\frac{\mathfrak{R}}{\rho}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)\right],$$

et, puisqu'on ne prend que les termes de l'ordre de grandeur le plus élevé,

$$\begin{aligned}\frac{d\overline{\mathfrak{xy}}}{dt} &= -\frac{\mathfrak{R}}{\rho}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) \\ &+ \frac{\mathfrak{R}}{\rho}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} - X\right) + \frac{\mathfrak{R}}{\rho}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} - Y\right) - \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)\frac{d\mathfrak{R}}{dt}.\end{aligned}$$

On calculerait d'une façon analogue X_x, X_z. On obtiendrait des expressions aussi compliquées, qui paraîtront certainement aux physiciens du continent aussi insolites que celles qu'a données Maxwell au début pour sa théorie de l'Électricité. Si cependant certains termes de ces équations jouaient un rôle?

Rappelons seulement ici le cas suivant déjà traité par Maxwell :

1° Il n'y a dans le gaz ni mouvement d'ensemble ni forces exté-

rieures; donc, dans tous les cas,

$$u = v = w = X = Y = Z = 0.$$

2° Il existe un courant de chaleur stationnaire arbitraire. Les dérivées par rapport à t s'annulent donc aussi; donc, d'après (239^a),

$$X_y = Y_x = \frac{2}{5}\frac{\mathfrak{R}}{p}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\right)\right].$$

Dans ce cas spécial, l'équation (189) donne

$$Y_y + Z_z - 2X_x = \frac{3\mathfrak{R}}{p}\left[\frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}^3})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}^2\mathfrak{y}})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\overline{\mathfrak{r}^2\mathfrak{z}})}{\partial z}\right];$$

et, en se reportant à l'équation (235),

$$2X_x - Y_y - Z_z = \frac{6\mathfrak{R}}{5p}\left[3\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial z}\right)\right];$$

donc, puisque $X_x + Y_y + Z_z = 3p$,

$$X_x = p + \frac{2\mathfrak{R}}{5p}\left[3\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial z}\right)\right]$$
$$= p + \frac{4\mathfrak{R}}{5}\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\right),$$

puisque, pour un courant de chaleur stationnaire,

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\mathfrak{L}\frac{\partial T}{\partial z}\right) = 0.$$

Dans ce cas, on a donc aussi

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_x}{\partial y} + \frac{\partial Z_x}{\partial z} = 0;$$

les éléments de volume à l'intérieur du gaz sont donc en équilibre. Seulement, l'idée qu'on se fait ordinairement (*voir* les dernières pages des Leçons déjà citées de Kirchhoff sur la *Théorie de la chaleur,* où ce qui est relatif aux anciennes théories sur la conductibilité est très exact) que, pour un courant de chaleur stationnaire, la pression est égale en tous les endroits, apparaît comme fausse. Elle varie d'un point à un autre et, en une même place, elle est différente dans différentes directions et n'est pas exactement normale à la surface pressée.

Si donc un corps solide est entièrement entouré d'un gaz conducteur de la chaleur, il se trouvera en général en mouvement puisque les pressions exercées sur ses parois ne sont pas partout les mêmes;

Maxwell a certainement raison quand il voit là l'explication des phénomènes radiométriques. De même un gaz qui entoure une paroi solide ne peut être en repos si l'état de cette paroi n'est pas tel qu'elle exerce sur le gaz au repos une pression tangentielle. Il ne faut d'ailleurs pas comparer ces mouvements produits à l'intérieur des gaz par la différence des pressions avec ceux qui résultent de l'action de la pesanteur dus à la différence de densités des parties chaudes et froides. Ces derniers ne peuvent jouer aucun rôle dans le radiomètre puisque son axe de rotation est vertical. Nos formules ne s'y rapportent d'ailleurs pas puisque nous avons posé $X = Y = Z = 0$.

Nous avons jusqu'ici suivi la géniale méthode indiquée par Maxwell et que Kirchhoff et d'autres ont toujours adoptée. Ce qui la caractérise, c'est qu'elle est absolument indépendante du calcul de la fonction $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$ qui détermine la répartition des vitesses. Il existe une autre méthode qui en diffère en ce qu'elle résulte du calcul de cette fonction. Quoiqu'elle n'ait pas encore attiré l'attention, je vais en dire quelques mots, puisque nous aurons justement besoin de la fonction f pour le calcul de l'entropie.

Son point de départ est l'équation générale (114) dans laquelle l'avant-dernier terme s'annule puisque nous n'avons maintenant qu'un seul gaz. Remplaçons les anciennes constantes a, k, u, v, w par

$$e^a, \quad \frac{k}{m}, \quad u_0, \quad v_0, \quad w_0;$$

nous savons que l'équation sera satisfaite, si nous posons

$$(240) \qquad f = e^{a - k[(\xi - u_0)^2 + (\eta - v_0)^2 + (\zeta - w_0)^2]},$$

tant que a, k, u_0, v_0, w_0 sont des constantes. Donc, u_0, v_0, w_0 sont les composantes de vitesse de l'ensemble du gaz.

Supposons maintenant que k, a, u_0, v_0, w_0 soient des fonctions de x, y, z, t; supposons aussi leur variation (c'est-à-dire leur dérivée par rapport à ces variables) assez petite pour qu'il ne soit pas nécessaire d'ajouter de termes correctifs à l'expression (240) pour qu'elle satisfasse à l'équation (114). Écrivons celle-ci sous la forme d'une suite de puissances. Puisque a, k, u_0, v_0, w_0 sont arbitraires, nous pouvons toujours choisir leur valeur pour que les termes de cette suite multipliés par ξ, η et ζ s'annulent. On peut donc laisser ceux-ci de côté sans diminuer la généralité. On peut aussi choisir

les coefficients de ξ^2, η^2 et ζ^2 de façon que leur somme soit nulle. Introduisons de préférence les variables

$$\mathfrak{x}_0 = \xi - u_0, \qquad \mathfrak{y}_0 = \eta - v_0, \qquad \mathfrak{z}_0 = \zeta - w_0, \tag{241}$$

et posons aussi

$$\left\{ \begin{aligned} f = f^{(0)}(1 &+ b_{11}\mathfrak{x}_0^2 + b_{22}\mathfrak{y}_0^2 + b_{33}\mathfrak{z}_0^2 + b_{12}\mathfrak{x}_0\mathfrak{y}_0 + b_{13}\mathfrak{x}_0\mathfrak{z}_0 \\ &+ b_{23}\mathfrak{y}_0\mathfrak{z}_0 + c_1\mathfrak{x}_0\mathfrak{c}_0^2 + c_2\mathfrak{y}_0\mathfrak{c}_0^2 + c_3\mathfrak{z}_0\mathfrak{c}_0^2), \end{aligned} \right. \tag{242}$$

où

$$f^{(0)} = e^{a - k(\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2)} \tag{243}$$

et

$$b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0. \tag{244}$$

Le premier membre de l'équation (114) devient alors

$$\mathfrak{l} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\mathfrak{x}_0 + u_0)\frac{\partial f}{\partial x} + (\mathfrak{y}_0 + v_0)\frac{\partial f}{\partial y} + (\mathfrak{z}_0 + w_0)\frac{\partial f}{\partial z} + X\frac{\partial f}{\partial \mathfrak{x}_0} + Y\frac{\partial f}{\partial \mathfrak{y}_0} + Z\frac{\partial f}{\partial \mathfrak{z}_0}.$$

Puisque toutes les dérivées sont petites, nous pouvons y remplacer f par $f^{(0)}$, et nous obtenons, en écrivant $\mathfrak{c}_0^2$ pour $\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2$ et $\frac{d_0}{dt}$ pour $\frac{\partial}{\partial t} + u_0\frac{\partial}{\partial x} + v_0\frac{\partial}{\partial y} + w_0\frac{\partial}{\partial z}$,

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{f^{(0)}}\mathfrak{l} = \frac{d_0 a}{dt} - \mathfrak{c}_0^2\frac{d_0 k}{dt} &+ \mathfrak{x}_0\left[\frac{\partial a}{\partial x} + 2k\left(\frac{d_0 u_0}{dt} - X\right)\right] \\ &+ \mathfrak{y}_0\left[\frac{\partial a}{\partial y} + 2k\left(\frac{d_0 v_0}{dt} - Y\right)\right] \\ &+ \mathfrak{z}_0\left[\frac{\partial a}{\partial z} + 2k\left(\frac{d_0 w_0}{dt} - Z\right)\right] \\ + 2k\Bigg[\mathfrak{x}_0^2\frac{\partial u_0}{\partial x} &+ \mathfrak{y}_0^2\frac{\partial v_0}{\partial y} + \mathfrak{z}_0^2\frac{\partial w_0}{\partial z} + \mathfrak{y}_0\mathfrak{z}_0\left(\frac{\partial v_0}{\partial z} + \frac{\partial w_0}{\partial y}\right) \\ &+ \mathfrak{x}_0\mathfrak{z}_0\left(\frac{\partial w_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial z}\right) + \mathfrak{x}_0\mathfrak{y}_0\left(\frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x}\right)\Bigg] \\ &- \mathfrak{c}_0^2\left(\mathfrak{x}_0\frac{\partial k}{\partial x} + \mathfrak{y}_0\frac{\partial k}{\partial y} + \mathfrak{z}_0\frac{\partial k}{\partial z}\right). \end{aligned} \right. \tag{245}$$

Mais, si l'on considère comme petits les coefficients b, et si l'on néglige leurs produits et leurs carrés, le second membre de l'égalité (114) se transforme en

$$\begin{aligned} \mathfrak{r} = \iint_0^\infty \int_0^{2\pi} & f^{(0)} f_1^{(0)}\, d\omega_1\, gb\, db\, d\varepsilon \\ & \times [b_{11}(\mathfrak{x}'^2 + \mathfrak{x}_1'^2 - \mathfrak{x}^2 - \mathfrak{x}_1^2) + b_{22}(\mathfrak{y}'^2 + \mathfrak{y}_1'^2 - \mathfrak{y}^2 - \mathfrak{y}_1^2)\ldots]. \end{aligned}$$

Pour éviter l'accumulation des indices, laissons de côté pour les grandeurs $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ l'indice zéro, jusqu'à l'équation (246); en d'autres termes, nous n'exprimons pas spécialement que l'on retranche des quantités correspondantes ξ, η, ζ les grandeurs u_0, v_0, w_0 au lieu de u, v, w. Puisque dans $f^{(0)}$ et $f_1^{(0)}$ ce n'est pas u, v, w, mais u_0, v_0, w_0 qu'on retranche de ξ, η, ζ, on trouve exactement comme précédemment

$$\begin{aligned} \mathrm{U} &= \int_0^\infty gb\,db \int_0^{2\pi} d\varepsilon(\mathfrak{x}'\mathfrak{y}' + \mathfrak{x}'_1\mathfrak{y}'_1 - \mathfrak{x}\mathfrak{y} - \mathfrak{x}_1\mathfrak{y}_1) \\ &= -3\mathrm{A}_2\sqrt{\frac{\mathrm{K}_1}{2m}}(\mathfrak{x}\mathfrak{y} - \mathfrak{x}\mathfrak{y}_1 - \mathfrak{x}_1\mathfrak{y} + \mathfrak{x}_1\mathfrak{y}_1). \end{aligned}$$

D'où

$$\int f_1^{(0)}\,d\omega_1\,\mathrm{U} = -3\mathrm{A}_2\sqrt{\frac{\mathrm{K}_1}{2m^3}}\,\rho\,\mathfrak{x}\mathfrak{y}.$$

De même pour les produits $\mathfrak{x}\mathfrak{z}$ et $\mathfrak{y}\mathfrak{z}$. Puisque maintenant

$$\int \mathfrak{x}_1^2 f_1^{(0)}\,d\omega_1 = \int \mathfrak{y}_1^2 f_1^{(0)}\,d\omega_1 = \int \mathfrak{z}_1^2 f_1^{(0)}\,d\omega_1 \quad \text{et} \quad b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0,$$

il en résulte qu'on peut mettre $b_{11}\mathfrak{x}^2 + b_{22}\mathfrak{y}^2 + b_{33}\mathfrak{z}^2$ sous la forme d'une somme de fonctions sphériques du second degré et l'on a

$$\begin{aligned} &\int\int_0^\infty \int_0^{2\pi} f_1^{(0)} gb\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon\,(b_{11}\mathfrak{X} + b_{22}\mathfrak{Y} + b_{33}\mathfrak{Z}) \\ &\qquad = -\frac{3}{2}\mathrm{A}_2\rho\sqrt{\frac{2\mathrm{K}_1}{m^3}}(b_{11}\mathfrak{x}^2 + b_{22}\mathfrak{y}^2 + b_{33}\mathfrak{z}^2), \end{aligned}$$

où $\mathfrak{X}$ est une abréviation pour $\mathfrak{x}'^2 + \mathfrak{x}_1'^2 - \mathfrak{x}^2 - \mathfrak{x}_1^2$, $\mathfrak{Y}$ et $\mathfrak{Z}$ ayant un sens analogue.

Si l'on pose de plus

$$\begin{aligned} \mathfrak{X}_1 &= \mathfrak{x}'\mathfrak{c}'^2 + \mathfrak{x}'_1\mathfrak{c}_1'^2 - \mathfrak{x}\mathfrak{c}^2 - \mathfrak{x}_1\mathfrak{c}_1^2, \\ \mathfrak{Y}_1 &= \mathfrak{y}'\mathfrak{c}'^2 + \ldots, \\ \mathfrak{Z}_1 &= \mathfrak{z}'\mathfrak{c}'^2 + \ldots, \end{aligned}$$

on trouve, d'après le principe du numéro précédent, équation (231^a),

$$\begin{aligned} \int_0^\infty gb\,db \int_0^{2\pi} d\varepsilon\,\mathfrak{X}_1 = -\mathrm{A}_2\sqrt{\frac{\mathrm{K}_1}{2m}}\big[& 2(\mathfrak{x}^2 - \mathfrak{x}_1^2)(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1) \\ & - (\mathfrak{x} + \mathfrak{x}_1)(\mathfrak{y} - \mathfrak{y}_1)^2 - (\mathfrak{x} + \mathfrak{x}_1)(\mathfrak{z} - \mathfrak{z}_1)^2 \\ & + 3(\mathfrak{y}^2 - \mathfrak{y}_1^2)(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1) + 3(\mathfrak{z}^2 - \mathfrak{z}_1^2)(\mathfrak{x} + \mathfrak{x}_1)\big]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\int\int_0^\infty \int_0^{2\pi} f_1^{(0)}\,d\omega_1\,gb\,db\,d\varepsilon\,(c_1\mathfrak{X}_1 + c_2\mathfrak{Y}_1 + c_3\mathfrak{Z}_1) \\ &= -2\mathrm{A}_2\rho\sqrt{\frac{\mathrm{K}_1}{2m_3}}\left[(c_1\mathfrak{x} + c_2\mathfrak{y} + c_3\mathfrak{z})\,\mathfrak{c}^2 - \frac{5}{2k}(c_1\mathfrak{x} + c_2\mathfrak{y} + c_3\mathfrak{z})\right], \end{aligned}$$

d'où finalement

$$
(246)\quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{\mathfrak{r}}{f^{(0)}} &= -3\mathrm{A}_2\rho\sqrt{\frac{\mathrm{K}_1}{2m^3}}\Big[b_{11}\mathfrak{x}_0^2 + b_{22}\mathfrak{y}_0^2 + b_{33}\mathfrak{z}_0^2 + b_{23}\mathfrak{y}_0\mathfrak{z}_0 + b_{13}\mathfrak{x}_0\mathfrak{z}_0 \\
&\quad + b_{12}\mathfrak{x}_0\mathfrak{y}_0 + \frac{2}{3}\mathfrak{c}_0^2(c_1\mathfrak{x}_0 + c_2\mathfrak{y}_0 + c_3\mathfrak{z}_0) - \frac{5}{3k}(c_1\mathfrak{x}_0 + c_2\mathfrak{y}_0 + c_3\mathfrak{z}_0)\Big].
\end{aligned}
\right.
$$

L'égalité (14) doit être satisfaite identiquement. Les expressions (245) et (246) doivent donc être égales pour toutes les valeurs de $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$ et $\mathfrak{z}_0$. Les termes indépendants de ces variables doivent donc d'abord être égaux; donc

$$
(247)\qquad \frac{d_0 a}{dt} = 0.
$$

Puisque $b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0$ les termes du second degré en $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$ et $\mathfrak{z}_0$ donnent

$$
(248)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{d_0 k}{dt} + \frac{2k}{3}\left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z}\right) = 0, \\
&b_{11} = \frac{2k}{9\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\left(\frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} - 2\frac{\partial u_0}{\partial x}\right), \\
&b_{22} = \frac{2k}{9\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial w_0}{\partial z} - 2\frac{\partial v_0}{\partial y}\right), \\
&b_{33} = \frac{2k}{9\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} - 2\frac{\partial w_0}{\partial z}\right), \\
&b_{23} = -\frac{2k}{3\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\left(\frac{\partial v_0}{\partial z} + \frac{\partial w_0}{\partial y}\right), \\
&b_{13} = -\frac{2k}{3\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\left(\frac{\partial u_0}{\partial z} + \frac{\partial w_0}{\partial x}\right), \\
&b_{12} = -\frac{2k}{3\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\left(\frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x}\right), \\
&c_1 = \frac{1}{2\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\,\frac{\partial k}{\partial x}, \\
&c_2 = \frac{1}{2\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\,\frac{\partial k}{\partial y}, \\
&c_3 = \frac{1}{2\mathrm{A}_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{\mathrm{K}_1}}\,\frac{\partial k}{\partial z}.
\end{aligned}
\right.
$$

Enfin, en égalant les termes du premier degré en $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$ et $\mathfrak{z}_0$, et

tenant compte des valeurs qu'on vient de trouver pour c_1, c_2 et c_3,

$$(249)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{d_0 u_0}{dt} - X + \frac{1}{2k}\frac{\partial a}{\partial x} - \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial x} \\ = &\frac{d_0 v_0}{dt} - Y + \frac{1}{2k}\frac{\partial a}{\partial y} - \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial y} \\ = &\frac{d_0 w_0}{dt} - Z + \frac{1}{2k}\frac{\partial a}{\partial z} - \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial z} = 0. \end{aligned}\right.$$

Puisque $b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0$ et que chaque terme renfermant une puissance impaire de $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$ ou $\mathfrak{z}_0$ s'annule dans l'intégration, il en résulte, si l'on écrit $d\omega$ et $d\omega_0$ pour $d\xi\, d\eta\, d\zeta$ et $d\mathfrak{x}_0\, d\mathfrak{y}_0\, d\mathfrak{z}_0$,

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f\, d\omega = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f^{(0)}\, d\omega_0.$$

Donc

$$\rho = m\sqrt{\frac{\pi^3}{k^3}}\, e^a$$

est encore maintenant, sans correction, la densité du gaz, si nous ne poussons pas l'approximation plus loin qu'avant. On a aussi

$$\int (\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2) f\, d\omega = \int (\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2) f^{(0)}\, d\omega_0.$$

Donc, le carré moyen de la vitesse des molécules relativement à un point animé lui-même de la vitesse u_0, v_0, w_0 est égal à $\frac{3}{2k}$.

Quant à u_0, v_0, w_0 elles ne représentent que d'une façon approchée les composantes de la vitesse visible du gaz qui se trouve dans l'élément de volume do. Nous les avons en effet désignées par les grandeurs $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$. Ici $\bar{\xi} = u_0 + \overline{\mathfrak{x}_0}$, de plus

$$\overline{\mathfrak{x}_0} = \frac{\int \mathfrak{x}_0 f\, d\omega}{\int f\, d\omega} = c_1 \frac{\int \mathfrak{x}_0^2 \mathfrak{c}_0^2 f^{(0)}\, d\omega_0}{\int f^{(0)}\, d\omega_0} = \frac{5c_1}{2k}.$$

Désignons donc par u, v, w les composantes exactes $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ du mouvement visible du gaz, par $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ celles du mouvement relatif d'une molécule par rapport à ce mouvement visible; nous obtenons, en tenant encore compte du degré de l'approximation que nous conservons,

$$u = u_0 + \frac{5c_1}{2k}, \qquad v = v_0 + \frac{5c_2}{2k}, \qquad w = w_0 + \frac{5c_3}{2k},$$

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{x}_0 - \frac{5c_1}{2k}, \qquad \mathfrak{y} = \mathfrak{y}_0 - \frac{5c_2}{2k}, \qquad \mathfrak{z} = \mathfrak{z}_0 - \frac{5c_3}{2k}.$$

De plus

$$p = \frac{\rho}{3}(\overline{\mathfrak{x}^2} + \overline{\mathfrak{y}^2} + \overline{\mathfrak{z}^2}) = \frac{\rho}{3}\left(\overline{\mathfrak{x}_0^2} + \overline{\mathfrak{y}_0^2} + \overline{\mathfrak{z}_0^2} - \frac{25}{4}\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}{k^2}\right)$$

$$= \rho\left(\frac{1}{2k} - \frac{25}{12}\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}{k^2}\right).$$

On a donc, dans une première approximation,

$$u = u_0, \qquad v = v_0, \qquad w = w_0, \qquad \frac{d_0}{dt} = \frac{d}{dt}, \qquad k = \frac{\rho}{2p} = \frac{1}{2rT},$$

$$a = l\left(\frac{\rho}{m}\sqrt{\frac{k^3}{\pi^3}}\right) = l\left(\frac{\rho^{\frac{5}{2}}p^{-\frac{3}{2}}}{m\sqrt{8\pi^3}}\right) = l\left(\frac{\rho T^{-\frac{3}{2}}}{m\sqrt{8\pi^3 r^3}}\right).$$

Donc, d'après l'équation (247),

$$p\rho^{-\frac{5}{3}} = \text{const.} \quad \text{ou} \quad \rho T^{-\frac{3}{2}} = \text{const.},$$

ce qui est la loi de Poisson. De plus,

$$\frac{1}{2k} = \frac{p}{\rho}, \qquad \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{5}{2\rho}\frac{\partial\rho}{\partial x} - \frac{3}{2p}\frac{\partial p}{\partial x}, \qquad \frac{1}{k}\frac{\partial k}{\partial x} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial x} - \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial x},$$

d'où

$$\frac{1}{2k}\left(\frac{\partial a}{\partial x} - \frac{5}{2k}\frac{\partial k}{\partial x}\right) = \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Les équations (249) donnent donc

$$\frac{du}{dt} - X + \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial t} - Y + \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{dw}{dt} - Z + \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z} = 0.$$

Si nous voulons pousser l'approximation à un degré plus élevé, nous pouvons faire les substitutions indiquées dans les termes plus petits d'un degré, et nous trouverons

$$X_y = \rho\overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}} = \rho\frac{\int \mathfrak{x}_0\mathfrak{y}_0 f\,d\omega_0}{\int f\,d\omega_0} = \rho b_{12}\frac{\int \mathfrak{x}_0^2\mathfrak{y}_0^2 f^{(0)}\,d\omega_0}{\int f^{(0)}\,d\omega_0} = \frac{\rho b_{12}}{4k^2}$$

$$= \frac{pb_{12}}{2k} = -\frac{p}{3A_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{K_1}}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) = -\mathfrak{R}\left(\frac{dv}{dz} + \frac{\partial w}{\partial y}\right).$$

On aurait de même les autres égalités (220), et il n'y aurait aucune difficulté à pousser plus loin le degré de l'approximation.

24. — Valeur de l'entropie quand les égalités (147) ne sont pas satisfaites. — Diffusion.

Nous n'avons calculé jusqu'ici la grandeur H qu'en admettant la condition spéciale imposée par les égalités (147). Proposons-nous maintenant de la calculer dans le cas général où f est donné pas l'équation (242), où il y a par conséquent dans le gaz des frottements intérieurs et des échanges de chaleur. Supposons que nous ayons un gaz unique. On a alors

$$H = \int\int f\, lf\, do\, d\omega.$$

Puisque f est donné par l'équation (242), si l'on désigne par $1+A$ l'expression entre parenthèses dans cette équation, on a approximativement :

$$lf = a - k(\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2) + A - \frac{A^2}{2}.$$

Formons l'expression H seulement pour la masse gazeuse renfermée dans un élément de volume do. Multiplions la valeur trouvée par $-$ RM et divisons par do. On obtient ainsi :

$$J = - RM \int f\, lf\, d\omega.$$

J do est alors l'entropie de la masse gazeuse contenue dans *ao*.

En substituant maintenant à f et lf les valeurs précédentes, nous obtenons d'abord un terme indépendant des coefficients b et c. Ce terme représente le quotient par do de l'entropie qu'aurait la masse gazeuse contenue dans do, si elle était soumise à la loi de répartition des vitesses de Maxwell, son énergie (ou sa quantité de chaleur) restant la même ainsi que son mouvement d'entraînement. On peut le calculer comme au n° 19, et, comme on l'a montré, il a, à une constante près, la valeur

$$\frac{R\rho}{\mu}\, l\left(T^{\frac{3}{2}}\rho^{-1}\right).$$

Nous obtenons en second lieu des termes du premier degré par rapport aux coefficients b et c. Mais ces termes s'annulent.

Puisque, en effet,

$$\int \mathfrak{x}_0^a \mathfrak{y}_0^b \mathfrak{z}_0^c\, e^{-k(\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2)}\, d\omega_0 = 0,$$

si un des nombres a, b, c est impair, les coefficients de b_{12}, b_{13}, b_{23}, c_1, c_2 et c_3 s'annulent. Si les trois nombres a, b, c sont pairs, l'intégrale ne change pas de valeur par une permutation circulaire de $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$ et $\mathfrak{z}_0$. C'est donc que b_{11}, b_{22} et b_{33} ont les mêmes coefficients, et la somme des termes correspondants est nulle puisque

$$b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0.$$

Puisque nous négligeons les termes d'un degré supérieur, il ne reste plus dans l'expression de J que les termes du second degré par rapport aux coefficients b et c. Leur somme est

$$\begin{aligned} J_1 = -\frac{R\rho}{2\mu}\Big(& b_{11}^2\overline{\mathfrak{x}_0^4} + b_{22}^2\overline{\mathfrak{y}_0^4} + b_{33}^2\overline{\mathfrak{z}_0^4} + 2b_{11}b_{22}\overline{\mathfrak{x}_0^2}\,\overline{\mathfrak{y}_0^2} + 2b_{11}b_{33}\overline{\mathfrak{x}_0^2}\,\overline{\mathfrak{z}_0^2} + 2b_{22}b_{33}\overline{\mathfrak{y}_0^2}\,\overline{\mathfrak{z}_0^2} \\ & + b_{12}^2\overline{\mathfrak{x}_0^2}\,\overline{\mathfrak{y}_0^2} + b_{13}^2\overline{\mathfrak{x}_0^2}\,\overline{\mathfrak{z}_0^2} + b_{23}^2\overline{\mathfrak{y}_0^2}\,\overline{\mathfrak{z}_0^2} + c_1^2\overline{\mathfrak{x}_0^2\mathfrak{c}_0^4} + c_2^2\overline{\mathfrak{y}_0^2\mathfrak{c}_0^4} + c_3^2\overline{\mathfrak{z}_0^2\mathfrak{c}_0^4}\Big). \end{aligned}$$

Les termes qu'il aurait fallu ajouter à l'expression (242), et que nous n'avons pas calculés, seraient vraisemblablement de cet ordre de grandeur; il n'est pourtant pas indispensable qu'ils puissent s'annuler par l'intégration.

Or, nous avons trouvé

$$\overline{\mathfrak{x}_0^4} = \overline{\mathfrak{y}_0^4} = \overline{\mathfrak{z}_0^4} = \frac{3}{4k^2}, \qquad \overline{\mathfrak{x}_0^2} = \overline{\mathfrak{y}_0^2} = \overline{\mathfrak{z}_0^2} = \frac{1}{2k},$$

et l'on trouve facilement

$$\overline{\mathfrak{x}_0^2\mathfrak{c}_0^4} = \overline{\mathfrak{y}_0^2\mathfrak{c}_0^4} = \overline{\mathfrak{z}_0^2\mathfrak{c}_0^4} = \frac{1}{3}\overline{\mathfrak{c}_0^6} = \frac{35}{8k^3}.$$

Comme d'ailleurs

$$\frac{1}{2k} = \frac{RT}{\mu},$$

on a donc

$$\begin{aligned} J_1 = -\frac{R^3T^3\rho}{2\mu^3}\Big\{& 3(b_{11}^2 + b_{22}^2 + b_{33}^2) + 2(b_{11}b_{22} + b_{22}b_{33} + b_{33}b_{11}) \\ & + b_{12}^2 + b_{13}^2 + b_{23}^2 + \frac{5.7.9}{16}\,\frac{\mathfrak{A}^2\mu}{Rp^2T^3}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right]\Big\}. \end{aligned}$$

En substituant les valeurs des termes b et posant

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},$$

on obtient pour l'entropie totale du gaz unique contenu dans l'élé-

ment de volume do, la valeur

$$
(250)\quad \left\{
\begin{aligned}
J d_0 = {} & \frac{R \rho\, do}{2\mu}\, l\left(T^{\frac{3}{2}} \rho^{-1}\right) - \frac{4 \mathfrak{N}^2 R^3 T^2 \rho\, do}{p^2 \mu^3} \left\{ 2\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3}\theta\right)^2 \right. \\
& + 2\left(\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{1}{3}\theta\right)^2 + 2\left(\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{1}{3}\theta\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \\
& \left. + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \frac{5.7.9}{64}\, \frac{\mu}{RT^3}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right] \right\} \\
= {} & \frac{R \rho\, do}{2\mu}\, l\left(T^{\frac{3}{2}} \rho^{-1}\right) - \frac{4 \mathfrak{N}^2 R^3 T^2 \rho\, do}{p^2 \mu^3} \left\{ 2\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] \right. \\
& - \frac{2}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \\
& \left. + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \frac{5.7.9}{64}\, \frac{\mu}{RT^3}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right] \right\}.
\end{aligned}
\right.
$$

Le total de tous les termes contenant les dérivées de u, v, w par rapport à x, y, z est ce que lord Rayleigh a appelé la *fonction de dissipation du frottement intérieur*. M. Ladislas Natanson désigne la somme des trois derniers termes par *fonction de dissipation de la conductibilité calorifique*.

De là le principe souvent appliqué de la superposition des propriétés des différentes formes d'énergie contenues dans un corps. Ce principe est valable pour un état de repos et pour un mouvement visible entièrement stationnaire où les formes d'énergie sont, en quelque sorte, exactement séparées. Si, au contraire, l'équation précédente est vérifiée pour le cas du frottement intérieur et de la conductibilité de la chaleur, l'entropie du gaz contenu dans un élément de volume n'est pas la même que s'il se déplaçait à une même température avec une même vitesse constante. Nous aurions alors une force vive qu'on pourrait en quelque sorte considérer en partie comme celle du mouvement visible et en partie comme utilisée pour le mouvement de la chaleur, qu'on ne pourrait par conséquent faire entrer dans l'expression de l'entropie d'une façon prévue par les lois des phénomènes statiques. Si nous déformons par des forces extérieures un corps parfaitement élastique, il rend sous forme de travail, en revenant à sa forme primitive, toute l'énergie fournie. Si nous produisons des frottements intérieurs dans un gaz au moyen de forces extérieures, le travail fourni se transforme en énergie calorifique. La transformation a lieu complètement s'il s'écoule, après que les forces extérieures ont cessé, un temps notablement plus grand que celui de relaxation. D'ailleurs, si nos équations sont valables pendant que les forces extérieures s'exercent, l'entropie est à chaque instant un peu plus faible.

Elle est comprise entre la chaleur ordinaire et l'énergie apparente, et une partie peut encore se transformer en travail, puisque la répartition des vitesses de Maxwell n'est pas encore exactement atteinte. Cette analogie rigoureuse de la dissipation de l'énergie avec un exemple purement mécanique me paraît spécialement digne d'attirer l'attention.

Supposons maintenant que nous ayons deux gaz différents. Soient m la masse d'une molécule du premier, m_1 du second. Nous désignerons la valeur moyenne u des composantes de vitesse ξ de toutes les molécules du premier gaz qui se trouvent dans l'unité de volume sous le nom de *composante* suivant l'axe des x *de la vitesse d'ensemble* du premier gaz dans cet élément de volume. Il n'est pas nécessaire qu'elle soit égale à la valeur moyenne u_1 des composantes de vitesse ξ_1 de toutes les molécules de l'autre gaz dans le même élément de volume. On désignerait aussi u_1 comme la composante suivant l'axe des x du mouvement d'ensemble du second gaz dans l'élément de volume do. On aurait des significations analogues pour v, w, v_1, w_1. Soient ρ et ρ_1 les densités partielles des deux gaz, c'est-à-dire que ρ est le quotient par do de la masse totale de toutes les molécules du premier gaz renfermées dans do; de même pour ρ_1. Soient p et p_1 les pressions partielles, c'est-à-dire les pressions que chaque gaz exercerait sur l'unité de surface s'il n'y en avait pas d'autre. Soit $P = p + p_1$ la pression totale. Soient enfin $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ et $\mathfrak{x}_1$, $\mathfrak{y}_1$, $\mathfrak{z}_1$ les excès des composantes de vitesse d'une molécule d'un gaz sur les composantes de la vitesse d'ensemble du gaz correspondant, de façon que l'on ait

$$\xi = u + \mathfrak{x}, \qquad \eta = v + \mathfrak{y}, \qquad \zeta = w + \mathfrak{z},$$
$$\xi_1 = u_1 + \mathfrak{x}_1, \qquad \eta_1 = v_1 + \mathfrak{y}_1, \qquad \zeta_1 = w_1 + \mathfrak{z}_1.$$

Pour chacun des gaz on peut écrire l'équation de continuité (171), car nous l'avons établie avant de supposer qu'on ne considère qu'un seul gaz. On a donc

$$(251) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \dfrac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \dfrac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \dfrac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0, \\[2ex] \dfrac{\partial \rho_1}{\partial t} + \dfrac{\partial(\rho_1 u_1)}{dx} + \dfrac{\partial(\rho_1 v_1)}{\partial y} + \dfrac{\partial(\rho_1 w_1)}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Supposons que l'élément de volume do soit, pendant le temps dt, animé d'un mouvement d'ensemble dont les composantes de vitesse u,

v, w soient celles du mouvement d'ensemble du premier gaz dans cet élément de volume. Désignons par $\frac{d\Phi}{dt}$ le quotient par dt de la différence des valeurs que prend une grandeur quelconque Φ au temps $t + dt$ dans l'élément de volume occupant la nouvelle position, et au temps t dans le même élément à son ancienne place ; on a donc

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + u\frac{\partial\Phi}{\partial x} + v\frac{\partial\Phi}{\partial y} + w\frac{\partial\Phi}{\partial z}.$$

On aurait une signification analogue pour

$$\frac{d_1\Phi}{dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + u_1\frac{\partial\Phi}{\partial x} + v_1\frac{\partial\Phi}{\partial y} + w_1\frac{\partial\Phi}{\partial z}.$$

Pour imaginer cette dernière grandeur il faudrait supposer l'élément de volume entraîné avec les composantes de vitesse u_1, v_1, w_1. On peut donc écrire aussi les deux équations de continuité

$$(252)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\rho}{dt} + \rho\left(\dfrac{\partial u}{\partial x} + \dfrac{\partial v}{\partial y} + \dfrac{\partial w}{\partial z}\right) = 0, \\ \dfrac{d_1\rho_1}{dt} + \rho_1\left(\dfrac{\partial u_1}{\partial x} + \dfrac{\partial v_1}{\partial y} + \dfrac{\partial w_1}{\partial z}\right) = 0, \end{cases}$$

en ne tenant pas compte de la différence avec la répartition de Maxwell. Donc

$$p = \rho\overline{\mathfrak{x}^2} = \rho\overline{\mathfrak{y}^2} = \rho\overline{\mathfrak{z}^2}, \qquad \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{y}} = \overline{\mathfrak{x}\mathfrak{z}} = \overline{\mathfrak{y}\mathfrak{z}} = 0,$$

$$p_1 = \rho_1\overline{\mathfrak{x}_1^2} = \rho_1\overline{\mathfrak{y}_1^2} = \rho_1\overline{\mathfrak{z}_1^2}, \qquad \overline{\mathfrak{x}_1\mathfrak{y}_1} = \overline{\mathfrak{x}_1\mathfrak{z}_1} = \overline{\mathfrak{z}_1\mathfrak{y}_1} = 0.$$

La force vive moyenne d'une molécule est toujours très peu différente pour deux gaz. On a donc sensiblement

$$\frac{m}{2}\left(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right) = \frac{m_1}{2}\left(\overline{\xi_1^2} + \overline{\eta_1^2} + \overline{\zeta_1^2}\right).$$

Puisque nous pouvons négliger par rapport à ξ^2, η^2, ..., à ce degré d'approximation, les carrés des petites composantes de vitesse u, v, w avec lesquelles les gaz se diffusent l'un dans l'autre, on a aussi

$$m\left(\overline{\mathfrak{x}^2} + \overline{\mathfrak{y}^2} + \overline{\mathfrak{z}^2}\right) = m_1\left(\overline{\mathfrak{x}_1^2} + \overline{\mathfrak{y}_1^2} + \overline{\mathfrak{z}_1^2}\right).$$

Supposons encore cette grandeur égale à 3RMT [équation (51^a)] et appelons T la température régnant dans l'élément do. M est ici la masse d'une molécule d'un troisième gaz quelconque (le gaz normal) et R une constante choisie suivant la mesure des températures (la

constante gazeuse du gaz normal). Puisque chacun des deux gaz considérés d'abord se comporte comme s'il était au repos, on a

(253) $$p = r\rho T = \frac{R}{\mu}\rho T, \qquad p_1 = r_1\rho_1 T = \frac{R}{\mu_1}\rho_1 T_1,$$

où r et r_1 sont les constantes gazeuses de ces deux gaz et où $\mu = \frac{m}{M}$, $\mu_1 = \frac{m_1}{M}$.

Posons maintenant, dans l'équation (187),

$$\varphi = \xi = u + \mathfrak{x}.$$

Il vient alors

$$\overline{\varphi} = u, \qquad \rho\overline{\mathfrak{x}\varphi} = \rho\overline{\mathfrak{x}^2} = p, \qquad \overline{\mathfrak{y}\varphi} = \overline{\mathfrak{z}\varphi} = 0,$$

$$\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}} = 1, \qquad \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}} = \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}} = 0.$$

$B_5(\varphi) = 0$. Il s'ensuit donc

(254) $$\rho\frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x} - \rho X = m B_4(\xi),$$

où, d'après l'équation (132),

$$B_4(\xi) = \int\int\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\xi' - \xi) f F_1 \, d\omega \, d\omega_1 \, gb \, db \, d\varepsilon.$$

Nous avons d'ailleurs [équation (200)],

$$\xi' - \xi = \frac{m_1}{m + m_1}\left[2(\xi_1 - \xi)\cos^2\vartheta + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2}\sin 2\vartheta\cos\varepsilon\right],$$

d'où

$$\int_0^{2\pi}(\xi' - \xi)\, d\varepsilon = \frac{4\pi m_1}{m + m_1}(\xi_1 - \xi)\cos^2\vartheta,$$

$$\int_0^\infty gb\, db\int_0^{2\pi}(\xi' - \xi)\, d\varepsilon = \frac{m_1}{m + m_1}(\xi_1 - \xi) g\int_0^\infty 4\pi\cos^2\vartheta\, b\, db.$$

De plus nous avons posé [équation (195)],

$$b = \left[\frac{K(m + m_1)}{m m_1}\right]^{\frac{1}{n}} g^{-\frac{2}{n}}\alpha,$$

$$db = \left[\frac{K(m + m_1)}{m m_1}\right]^{\frac{1}{n}} g^{-\frac{2}{n}} d\alpha,$$

et ensuite $n = 4$. Donc on aura

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi)\, gb\, db\, d\varepsilon = m_1(\xi_1 - \xi)\sqrt{\frac{K}{mm_1(m+m_1)}} \int_0^\infty 4\pi \cos^2 \mathfrak{I}\, \alpha\, d\alpha.$$

Maxwell a désigné l'intégrale définie par A_1 et a trouvé

$$A_1 = 2,6595. \tag{255}$$

Posons encore

$$A_3 = A_1 \sqrt{\frac{K}{mm_1(m+m_1)}}, \tag{256}$$

nous obtenons

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi)\, gb\, db\, d\varepsilon = m_1 A_3(\xi_1 - \xi).$$

Il en résulte

$$m B_4(\xi) = A_3\left[m \int f\, d\omega . m_1 \int \xi_1 F_1\, d\omega_1 - m \int \xi f\, d\omega . m_1 \int F_1\, d\omega_1\right].$$

D'ailleurs, d'après la formule (175),

$$m \int f\, d\omega = \rho, \qquad m \int \xi f\, d\omega = \rho\bar{\xi} = \rho u,$$

et, puisqu'on a évidemment la même chose pour le second gaz,

$$m_1 \int F_1\, d\omega_1 = \rho_1, \qquad m_1 \int \xi_1 F_1\, d\omega_1 = \rho_1 u_1,$$

d'où

$$m B_4(\xi) = A_3 \rho\rho_1(u_1 - u),$$

et la formule (254) devient

$$\rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x} - \rho X + A_3 \rho\rho_1(u - u_1) = 0. \tag{257}$$

On aurait aussi, pour le second gaz,

$$\rho_1 \frac{du_1}{dt} + \frac{\partial p_1}{\partial x} - \rho_1 X_1 + A_3 \rho\rho_1(u_1 - u) = 0. \tag{257^a}$$

Ce sont les équations hydrodynamiques qui nous sont bien connues. Il se peut que le frottement et la conductibilité de la chaleur n'y entrent pas, par suite des approximations que nous nous sommes permises. Il faut seulement rapporter le dernier terme à l'action réciproque des deux gaz. En tenant compte des approximations tolérées, cette action réciproque a exactement le même effet que si l'on ajoutait le produit $-A_3\rho\rho_1(u - u_1)\, do$ à la force $X\rho\, do$ qui s'exercerait

de l'extérieur sur la masse du premier gaz contenue dans l'élément do. Nous pouvons nous représenter la chose comme si cette masse gazeuse éprouvait cette résistance dans son mouvement à travers le second gaz, sans préjudice des autres forces qui agissent sur elle. La masse du second gaz qui se trouve dans l'élément do subit une action égale et opposée. Puisqu'il en est de même dans la direction des axes des y et des z, cette résistance est finalement égale au produit des densités partielles des deux gaz, de leur vitesse relative

$$\sqrt{(u-u_1)^2+(v-v_1)^2+(w-w_1)^2},$$

du volume de l'élément do et de la constante A_3. Elle a la direction de la vitesse relative et s'exerce sur chaque gaz en sens inverse de son mouvement relatif. Posons, dans l'équation (187),

$$\varphi = \xi^2+\eta^2+\zeta^2,$$

nous trouvons, avec l'approximation actuelle,

$$\frac{d}{dt}(\overline{\mathfrak{x}^2}+\overline{\mathfrak{y}^2}+\overline{\mathfrak{z}^2}) = 0,$$

puisque nous admettons au début

$$m(\overline{\mathfrak{x}^2}+\overline{\mathfrak{y}^2}+\overline{\mathfrak{z}^2}) = m_1(\overline{\mathfrak{x}_1^2}+\overline{\mathfrak{y}_1^2}+\overline{\mathfrak{z}_1^2}).$$

La diffusion n'apporte donc aucun changement à la température.

Nous nous contenterons d'appliquer ces équations aux recherches du professeur Loschmidt sur la diffusion des gaz. Il opérait de la façon suivante : un récipient cylindrique vertical était divisé en deux parties par une plaque mince à coulisse. L'espace inférieur était rempli du gaz le plus lourd, l'autre du gaz le plus léger. La pression et la température étaient égalisées dans les deux gaz et, quand tous les mouvements d'ensemble avaient cessé, on tirait tout d'un coup la coulisse en remuant le moins possible. Après avoir laissé les deux gaz se diffuser quelque temps, on remettait la coulisse et l'on analysait alors le contenu des deux parties du récipient. On peut ici tout d'abord négliger l'influence de la pesanteur et supposer $X = Y = Z = 0$. De plus, on peut regarder le mouvement comme se faisant exclusivement suivant l'axe du cylindre. Choisissons-le comme axe des abscisses, nous avons alors

$$v = w = \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial z} = 0.$$

Enfin, le mouvement qui se produit est si lent qu'on peut le considérer à chaque place comme stationnaire et qu'on peut par conséquent négliger $\frac{du}{dt}$.

Nous pouvons d'ailleurs justifier autrement cette hypothèse : nous avions, pour le temps de relaxation réciproque,

$$\frac{1}{\tau} = 3A_2\rho\sqrt{\frac{K_1}{2m^3}};$$

de plus, d'après l'équation (256),

$$A_3\rho_1 = A_1\rho_1\sqrt{\frac{K_1}{mm_1(m+m_1)}}.$$

A_1 est un nombre inférieur au double de A_2 ; ρ sera du même ordre de grandeur que ρ_1, et m que m_1. Nous supposons que les deux constantes K et K_1 caractérisant l'action réciproque de deux molécules m l'une sur l'autre, ou d'une molécule m sur une molécule m_1, soient des quantités du même ordre de grandeur. Donc, dans l'équation (257), au point de vue de l'ordre de grandeur, le premier terme est au dernier comme $\frac{du}{dt}$ est à $\frac{u-u_1}{\tau}$. Or on peut considérer ce rapport comme nul, puisque, étant donnée la lenteur de la diffusion, le temps τ_1 pendant lequel u subirait l'accroissement $u - u_1$ peut être regardé comme excessivement grand par rapport au temps de la relaxation τ. Mais $\frac{du}{dt}$ est évidemment de l'ordre de grandeur de $\frac{u-u_1}{\tau_1}$. Nous pouvons donc négliger aussi le premier terme de l'équation (257), ce qui donne

$$\frac{\partial p}{\partial x} = A_3\rho\rho_1(u-u_1). \tag{258}$$

De même

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = A_3\rho\rho_1(u_1-u). \tag{259}$$

Mais il résulte des deux équations de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_1 u_1)}{\partial x} = 0. \tag{260}$$

On doit trouver une température T constante pendant toute la durée de l'expérience. Donc, d'après les équations (253), p et p_1 sont respectivement proportionnels à ρ et ρ_1, et l'on peut aussi écrire les

équations (260)

(261) $$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial (pu)}{\partial x} = \frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial (p_1 u_1)}{\partial x} = 0.$$

Posons $P = p + p_1$, P étant la pression totale; il résulte des équations (258) et (259)

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0.$$

De plus, à cause de (261),

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial (pu + p_1 u_1)}{\partial x} = 0,$$

et, en différentiant de nouveau cette égalité par rapport à x,

$$\frac{\partial^2 (pu + p_1 u_1)}{\partial x^2} = 0,$$

d'où

$$pu + p_1 u_1 = C_1 x + C_2.$$

D'ailleurs aucun des deux gaz ne peut ni entrer ni sortir à travers le plan du fond ou du couvercle de notre cylindre. Donc, pour les abscisses de ces plans, on a

$$u = u_1 = 0,$$

donc aussi

$$pu + p_1 u_1 = 0.$$

Il en résulte alors

$$C_1 = C_2 = 0$$

et, en général,

(262) $$pu + p_1 u_1 = 0.$$

En tirant u_1 de cette équation pour le porter dans l'équation (258) il vient

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -A_3 \frac{\rho \rho_1}{p p_1} P . pu$$

et aussi, en se reportant à (253),

(263) $$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{A_3 \mu \mu_1 P}{R^2 T^2} pu.$$

En différentiant de nouveau par rapport à x et tenant compte de l'équation (261) on obtient

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \mathfrak{D} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

où

$$\mathfrak{D} = \frac{R^2 T^2}{A_3 \mu \mu_1 P}.$$

Cette équation a la même forme que celle qu'a établie Fourier pour la conductibilité de la chaleur. Ces deux phénomènes naturels obéissent donc aux mêmes lois. Le cas spécial de diffusion que nous considérons actuellement serait analogue à celui d'un cylindre métallique, remplaçant notre cylindre gazeux, dont la moitié supérieure serait au début à la température 100° C., la moitié inférieure à la température zéro, aucun échange de chaleur ne pouvant se produire à travers sa surface, ni par rayonnement ni par conductibilité. $\mathfrak{D}$ s'appelle la *constante de diffusion*. Elle est directement proportionnelle au carré de la température absolue T, et inversement proportionnelle à la pression totale P. Elle est indépendante de la proportion du mélange et, par conséquent, constante pour toutes les sections pendant toute la diffusion. Si l'on considérait les molécules comme des sphères élastiques, $\mathfrak{D}$ serait proportionnelle à la puissance $\frac{3}{2}$ de T et indépendante de la proportion du mélange. Elle dépendrait de P de la même façon.

On peut obtenir de la façon suivante une définition simple de la constante de diffusion $\mathfrak{D}$. En multipliant l'équation (263) par $-\frac{\mu\mathfrak{D}}{RT}$ [et tenant compte de l'équation (253)], on obtient

$$\rho u = -\frac{R^2T^2}{A_3\mu\mu_1 P}\frac{\partial\rho}{\partial x} = -\mathfrak{D}\frac{\partial\rho}{\partial x};$$

ρu est évidemment la masse totale du gaz qui traverse l'unité de section pendant l'unité de temps. Elle est proportionnelle à la dérivée $\frac{\partial\rho}{\partial x}$ de la densité partielle du gaz correspondant suivant la direction de l'axe du récipient, et le facteur de proportionnalité est la constante de diffusion.

En continuant à nous placer dans le cas d'une répulsion proportionnelle à la cinquième puissance de la distance, nous ne pouvons déduire des constantes K_1 et K_2 aucune conclusion sur la valeur de K, par conséquent la constitution du premier et du second gaz ne nous apprend pas quelle est l'action réciproque des deux gaz l'un sur l'autre. Mais cela change si nous regardons par exemple la répulsion comme due à une enveloppe d'éther compressible entourant chaque molécule. Nous pouvons attribuer un diamètre s à l'enveloppe d'éther d'une molécule m, et un diamètre s_1 à celle d'une molécule m_1. Dans un choc les centres de deux molécules m s'approcheront en moyenne à la distance s. Imaginons qu'une de ces molécules étant fixe l'autre s'en approche exactement dans sa direction avec la force vive moyenne $\mathfrak{L}$

d'une molécule ; la vitesse de cette dernière s'annulera à la distance s. Ce qui donne

$$\iota = \int_0^\infty \frac{K_1\,dr}{r^5} = \frac{K_1}{4s^4}. \tag{264}$$

De même

$$\iota = \frac{K_2}{4s_1^4}.$$

D'autre part, une molécule m_1 s'approchera en moyenne d'une molécule m à une distance égale à la somme $\frac{s+s_1}{2}$ des rayons des deux enveloppes d'éther. Supposons encore une molécule fixe et l'autre se dirigeant vers elle avec la moyenne commune des forces vives de toutes les molécules. Sa vitesse s'annule à la distance $\frac{s+s_1}{2}$, ce qui donne

$$\iota = \frac{4K}{(s+s_1)^4}.$$

Il résulte de ces égalités

$$2\sqrt[4]{K} = \sqrt[4]{K_1} + \sqrt[4]{K_2}.$$

Mais, d'après l'équation (256),

$$A_3 = A_1\sqrt{\frac{K}{mm_1(m+m_1)}} = \frac{A_1}{M^{\frac{3}{2}}}\sqrt{\frac{K}{\mu\mu_1(\mu+\mu_1)}} = \frac{A_1}{4M^{\frac{3}{2}}}\,\frac{(\sqrt[4]{K_1}+\sqrt[4]{K_2})^2}{\sqrt{\mu\mu_1(\mu+\mu_1)}}.$$

D'après l'égalité (219) la constante de frottement du premier gaz était

$$\mathfrak{R} = \frac{p}{3A_2\rho}\sqrt{\frac{2m^3}{K_1}} = \frac{RTM^{\frac{3}{2}}}{3A_2}\sqrt{\frac{2\mu}{K_1}}.$$

De même la constante de frottement du second

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{RTM^{\frac{3}{2}}}{3A_2}\sqrt{\frac{2\mu_1}{K_2}},$$

donc

$$\sqrt{K_1} = \frac{RTM^{\frac{3}{2}}}{3A_2}\,\frac{\sqrt{2\mu}}{\mathfrak{R}}, \qquad \sqrt{K_2} = \frac{RTM^{\frac{3}{2}}}{3A_2}\,\frac{\sqrt{2\mu_1}}{\mathfrak{R}_1},$$

$$A_3 = \frac{A_1 RT}{6\sqrt{2}\,A_2\sqrt{\mu\mu_1(\mu+\mu_1)}}\left(\frac{\sqrt[4]{\mu}}{\sqrt{\mathfrak{R}}} + \frac{\sqrt[4]{\mu_1}}{\sqrt{\mathfrak{R}_1}}\right),$$

et

$$\mathfrak{D} = \frac{6\sqrt{2}\,A_2 RT}{A_1 P}\sqrt{\frac{\mu+\mu_1}{\mu\mu_1}}\;\frac{1}{\left(\frac{\sqrt[4]{\mu}}{\sqrt{\mathfrak{R}}} + \frac{\sqrt[4]{\mu_1}}{\sqrt{\mathfrak{R}_1}}\right)^2}. \tag{265}$$

Cette formule permet de calculer le coefficient de diffusion de deux gaz au moyen de leurs poids moléculaires et de leurs coefficients de frottement. Elle s'accorde sensiblement avec l'expérience. Cependant il ne faudrait pas croire qu'elle soit rigoureuse. Mais on peut, parmi toutes celles qui ont été calculées dans le même but, la considérer comme celle qui est établie de la façon la plus rationnelle.

Posons, dans la formule (254),

$$\mathfrak{l} = \frac{m}{2}\,\overline{c^2},$$

on a alors

$$K_1 = 2ms^4\,\overline{c^2},$$

d'où

$$\mathfrak{R} = \frac{pm}{3A_2\rho s^2\sqrt{\overline{c^2}}}.$$

Mais

$$\frac{p}{\rho} = \frac{1}{3}\,\overline{c^2},$$

donc

$$\mathfrak{R} = \frac{m\sqrt{\overline{c^2}}}{9A_2 s^2} = 0,0812\,\frac{m\sqrt{\overline{c^2}}}{s^2}.$$

D'après la formule (91) on avait

$$\mathfrak{R} = knmc\lambda,$$

où

$$\lambda = \frac{1}{\pi n s^2\sqrt{2}}.$$

De plus, d'après la formule (89),

$$k = 0,350\,271,$$

pour

$$c = \bar{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,\sqrt{\overline{c^2}}.$$

Donc

$$\mathfrak{R} = 0,350271\,\frac{2}{\pi\sqrt{3\pi}}\,\frac{m\sqrt{\overline{c^2}}}{s^2} = 0,0726\,\frac{m\sqrt{\overline{c^2}}}{s^2}.$$

Et l'on voit que le coefficient numérique ne diffère du précédent que d'une quantité insignifiante.

La conception des parcours moyens et celle du nombre des chocs ne trouvent pas place dans la théorie d'une répulsion inversement

proportionnelle à la cinquième puissance de la distance. Pour pouvoir les définir, il faudrait faire une nouvelle supposition arbitraire. Par exemple admettre que la rencontre de deux molécules ne compte pour un choc que si leur vitesse relative change comme direction d'un angle plus grand que 1°.

Il serait d'un très grand intérêt de pousser plus loin le degré d'approximation dans le calcul de la diffusion de deux gaz, et aussi de calculer leur entropie. Dans le premier de ces problèmes on trouverait très vraisemblablement des variations de la température et de la pression totale pendant la diffusion ; avec les principes posés leur calcul n'offrirait plus aucune difficulté ; il serait aussi facile de calculer une nouvelle fonction de dissipation, celle de la diffusion, en définissant l'entropie de deux gaz qui se diffusent. Nous ne nous engagerons cependant pas ici dans ces questions.

NOTE I.

Sur la loi de distribution des vitesses et sur la quantité H de Boltzmann (n^{os} 5, 6, 7, 8).

1. Clausius ne s'était pas préoccupé dans ses premiers Travaux des inégalités de vitesse des diverses molécules d'un gaz, et avait poursuivi seulement les conséquences de l'existence d'une force vive moyenne fonction de la température. Dès que Maxwell s'attaqua à cette théorie, et analysa le rôle des chocs (¹), il découvrit deux propriétés essentielles, et qui dominent toutes les théories cinétiques de la matière. L'une est relative aux conditions d'équilibre de température entre deux gaz mélangés : la force vive moyenne de translation de chacun des corpuscules, mobile comme un solide sphérique, dans le mélange gazeux est la même, quelle que soit sa masse; c'est la force vive moyenne de translation d'une molécule qui doit servir à définir la température absolue. La discussion des questions et des doutes qui s'y rapportent sera mieux à sa place dans la seconde Partie de cet Ouvrage. L'autre propriété, découverte de Maxwell, est relative à la loi de distribution des vitesses entre les molécules, cette loi, objet de tant de discussions et de contestations de la part des mathématiciens, et qui paraît pourtant inévitable, car une seule autre a été récemment proposée par M. Burbury et ce n'en est pas une vraiment différente, mais seulement celle de Maxwell complétée par de petits termes, que l'auteur seul regarde comme différents de zéro en moyenne.

2. A vrai dire, le premier raisonnement de Maxwell, complètement indépendant des lois du choc, et fondé uniquement sur des considérations de probabilité, après avoir séduit par son apparence de généralité, parut bientôt ce qu'il était, illusoire, et sans aucune force démonstrative. Supposer l'indépendance de probabilité des trois vitesses rectangulaires, c'est faire une hypothèse que rien ne justifie; la démonstration ne prouvait absolument rien.

Partant des changements de vitesse produits par le choc, suivant les lois de la Mécanique, Maxwell (²) parvint à former l'expression du

(¹) *Phil. Mag.*, t. XIX, XX; 1860.
(²) *Phil. Tr.*, 1867; *Phil. Mag.*, 1868.

changement que produisent ces chocs en un temps très court dans une distribution arbitraire de vitesses; il put ainsi reconnaître que ce changement est nul pour la distribution de vitesses qu'il avait précédemment proposée; cette distribution correspond donc à un état permanent possible.

3. La démonstration, toutefois, ne va pas sans quelques hypothèses sur lesquelles M. Boltzmann insiste, sans lever, à mon avis, toutes les difficultés.

On suppose, dans l'évaluation, que l'écart de la distribution permanente des vitesses n'est accompagné d'aucun mouvement d'ensemble visible de la masse gazeuse, d'aucune inégalité de température ou de densité, dans des masses sensibles; c'est ce que M. Boltzmann précise en donnant un nom à cet état, qu'il appelle *molar-ungeordnet,* traduit par *sans organisation d'ensemble.*

Il me semble nécessaire de préciser davantage encore : considérons une distribution de vitesses très différente de celle de Maxwell, et un état initial de repos avec température et pression uniformes du gaz dans son ensemble. Admettons que l'intégrale qui exprime la loi de changement, pendant un instant consécutif, de la distribution des vitesses soit alors exacte : peut-on, pour chercher la loi de variation jusqu'à une époque quelconque, intégrer l'équation ainsi obtenue? Assurément non; il faut, en effet, écrire (ou supposer explicitement en cas d'impuissance) que les conditions d'uniformité de l'état général du gaz ne sont pas détruites par la variation de distribution, pour que le mode d'évaluation reste exact à toute époque : or, cela impose au moins une condition à la distribution des vitesses initiales; elle doit être, non seulement la même dans tout le volume étudié, mais isotrope dans tout ce volume. Par suite des conditions que nous examinerons tout à l'heure, la variation sera elle-même isotrope; il semble donc que cette condition complémentaire, l'isotropie initiale de la distribution des vitesses, soit suffisante pour la conservation de l'état *molar-ungeordnet*, uniforme et isotrope dans son ensemble. Étant d'une évidente nécessité, elle pourrait être introduite dès le début, ce qui simplifierait notablement l'écriture.

4. Une autre hypothèse, moléculaire celle-ci, c'est celle de l'indépendance entre la probabilité des vitesses et celle des positions des molécules. Avec plus de précision : on suppose que la probabilité pour que le centre d'une boule soit dans un élément de

volume $dx\,dy\,dz$, *très petit par rapport à la boule,* est égale à $n\,dx\,dy\,dz$, n étant le nombre de ces boules par unité de volume.

On suppose qu'il en est encore de même lorsque l'on considère un élément de volume $dS\,u_n\,dt$, ayant pour base un élément de surface dS d'une autre boule, et pour hauteur la vitesse relative normale à la surface u_n, multipliée par l'élément de temps dt.

C'est contre la vraisemblance de cette proposition que s'élève M. Burbury. Les arguments publiés dans divers Recueils scientifiques anglais, ont été exposés par lui-même dans un Volume récent (1), discutés par M. Zemplén Gyösö, et soutenus par M. Burbury dans les *Annales de Drude* (1900), repris dans le *Philosophical Magazine* de 1900. M. Burbury soutient qu'il n'y a pas de raison pour que la vitesse de translation commune de deux boules qui vont se choquer soit nulle en moyenne; en supprimant cette restriction, la loi de distribution des vitesses de M. Burbury contient des termes fonctions de la vitesse relative des boules deux à deux et de leur distance, ce facteur de distance étant supposé très rapidement décroissant avec la distance. En raison de la variabilité de ce facteur, les raisonnements de M. Burbury me laissent inquiet sur leur justesse.

Mais il semble bien, que, si le point de vue de M. Burbury est possible, il ne soit pas nécessaire. Il semble bien que l'on puisse accepter, sans contradiction logique, l'hypothèse la plus simple, à condition de la formuler exactement : à savoir que les chocs peuvent se produire indifféremment dans toutes les positions relatives des deux boules, quelles que soient leurs vitesses. C'est l'hypothèse que le mouvement est *molecular-ungeordnet, et reste tel* après les chocs. Il vaudrait mieux reconnaître si l'hypothèse initiale est suffisante, et, pour compliquée que paraisse la mise en équation, elle ne semble pas impossible.

Ce qui serait plus intéressant encore, et plus difficile, c'est d'examiner s'il y a des états isotropes, dans lesquels la distribution des vitesses et celle des positions se reproduisent cycliquement, sans jamais tendre vers un état entièrement dépourvu d'ordre.

5. C'est sous les mêmes réserves que M. Boltzmann a réussi à établir la stabilité de la distribution de Maxwell, en formant une fonction H de toutes les vitesses qui est nécessairement croissante en

---

(1) *A treatise on the kinetic theory of gases,* by S. H. Burbury, M. A., F. R. S.; Cambridge, 1899.

fonction du temps lorsque la distribution diffère de celle de Maxwell, et maximum pour la distribution de Maxwell.

Voici maintenant le résultat paradoxal que discute M. Boltzmann, p. 41, et qui mérite la plus grande attention : imaginons un certain état initial, vitesses et positions, à partir duquel les chocs se produiront; d'après le théorème, la fonction H croît avec le temps. Imaginons qu'à une certaine époque, sans rien changer aux positions des boules, on change le signe de toutes les vitesses; cela revient exactement à changer le signe du temps; la fonction H repassant en sens inverse par les mêmes valeurs, va donc décroître, cette fois, en fonction du temps, cela me paraît incontestable, si elle croissait dans le premier cas. Or, d'après l'hypothèse, le mouvement était et restait *molecular-ungeordnet,* il l'est donc, et le reste donc, pendant tout le mouvement de retour, cela me paraît encore certain, quoi que dise M. Boltzmann, p. 41-42, et cependant H décroît.

Que conclure de là? A ce qu'il me semble, que l'hypothèse de la conservation de l'état *molecular-ungeordnet* n'est pas exacte, en dehors de la distribution même de Maxwell, et que l'évaluation du nombre des chocs, faite dans cette hypothèse, n'est exacte que pour la distribution des vitesses de Maxwell.

Il m'est impossible, en particulier, d'admettre avec M. Boltzmann (page 41, lignes 8-10), que le mouvement soit *molecular-ungeordnet* à l'aller, et devienne *molecular-geordnet* après renversement des vitesses, par le seul fait que l'aller aura fait connaître la succession des chocs pour le retour.

Quelque manière de voir que l'on adopte, il me semble que l'on ne peut nier qu'il reste là une grosse difficulté, dont on ne triomphera que lorsque l'on fera simultanément l'étude de la probabilité des vitesses et des positions des boules.

SIGNIFICATION MATHÉMATIQUE DE LA GRANDEUR H (p. 37).

6. Sous ce titre, M. Boltzmann présente des considérations de probabilités d'un grand intérêt, mais qui, je l'avoue, me paraissent au moins incomplètes. Le problème est en effet le suivant : Étant donné un très grand nombre N de molécules, *dont la force vive moyenne est donnée,* trouver la distribution stable des vitesses, sans se préoccuper de l'attribution de telle vitesse à telle molécule, mais seulement du nombre de molécules, quelles qu'elles soient, qui ont

des vitesses déterminées. Ce qui m'étonne, c'est le fait que dans l'énumération des cas probables la condition soulignée n'intervient pas. Voici l'hypothèse (p. 38, ligne 10 en remontant) : « Divisons tout l'espace en un très grand nombre d'éléments de volume égaux; il y a autant de probabilité pour que le *point de vitesse* (*voir* p. 16) d'une molécule soit dans un de ces éléments de volume que dans tout autre. »

Outre que je suis un peu inquiet sur la légitimité de la division adoptée pour tout l'espace, qui est ici infini, je ne vois aucune raison qui permette de proposer une loi de probabilité de la vitesse d'une molécule isolée. Passons outre, et adoptons la proposition de M. Boltzmann : dans cet ordre d'idées, la distribution des vitesses de Maxwell serait la plus probable, parce que c'est celle qui comporte le plus grand nombre possible de permutations.

7. Voici maintenant ce qui me met en défiance. Considérons les positions, au lieu des vitesses, d'un nombre quelconque de molécules. « Divisons l'espace en un très grand nombre d'éléments de volumes égaux; il y a autant de probabilité pour que le *centre d'une molécule* soit dans un de ces éléments de volume que dans tout autre. » Je n'ai changé qu'un mot à la donnée, j'ai remplacé *point de vitesse* par *centre de molécule* et cette fois l'hypothèse est précisément celle qui sert dans tous les calculs. Cherchons quelle est la distribution la plus probable des molécules : il n'y a rien à changer, à ce qu'il semble, aux raisonnements des pages 39-40 au sujet des points de vitesse. La distribution la plus probable des positions des molécules est donc la même que celle des vitesses de Maxwell, lorsqu'on se donne leur centre de gravité et le moment d'inertie total, condition équivalente à la force vive totale dans le cas des points de vitesse. Les molécules seraient donc extrêmement rares au centre et à grande distance, mais très nombreuses au voisinage d'une sphère de rayon égal au rayon de giration.

Faut-il regarder ces considérations comme douées d'une sorte de légitimité, et partir en spéculations sur l'anneau de Saturne, l'anneau des petites planètes, la nébuleuse primitive du système solaire? Je n'oserais.

Le raisonnement est-il applicable à des boules contenues dans un volume fini? A coup sûr, à ce qu'il me semble, sauf qu'il conduira à une distribution *la plus probable* plus compliquée que celle de Maxwell, à cause de la limitation du volume qui remplace par des

limites finies les limites infinies de l'intégrale [p. 40, ou formule (28), p. 32]. En outre, l'homogénéité moyenne dans un volume limité n'est compatible qu'avec un certain moment d'inertie; même en adoptant ce moment d'inertie, la distribution *la plus probable,* loin d'être homogène, présenterait, selon toute vraisemblance, une condensation marquée au voisinage de la sphère de rayon égal au rayon de giration, par analogie avec la distribution des vitesses de Maxwell.

Or, la distribution que les chocs tendent à réaliser est la distribution homogène, comme le montrent bien les équations de l'aérostatique et de l'aérodynamique tirées des considérations cinétiques (n^{os} 19-20).

La distribution la plus probable n'est donc pas, pour les positions des molécules, celle que les chocs tendent à réaliser.

L'assimilation de la distribution la plus probable à la distribution stable n'est donc pas légitime dans le cas des positions des molécules. Pourquoi le serait-elle dans le cas des vitesses? Cette différence me laisse inquiet sur l'emploi de considérations de ce genre. A quelle particularité, non mise en évidence, tient le succès de ce rapprochement entre la distribution stable des vitesses et la distribution la plus probable (à partir d'une loi élémentaire arbitrairement choisie)?

Voilà assez de difficultés pour comprendre que M. Boltzmann se contente de signaler en deux pages ce curieux rapprochement et de renvoyer à son Mémoire de 1877 les lecteurs qui s'y intéressent.

M. B.

NOTE II.

Diffusions diverses (n^{os} 11, 12, 13, 14).

A. *Conductibilité pour l'Électricité* (p. 70, 2^e alinéa, et p. 74, n° 12).

Sans vouloir attribuer trop d'importance à cet exemple, dans lequel on attribue aux molécules des propriétés conductrices intermittentes, dont M. Boltzmann signale lui-même la singulière invraisemblance (p. 85-86, p. 88, ligne 6 en remontant), je voudrais signaler seulement un lapsus dans la position du problème électrique : une petite sphère conductrice qui touche l'un ou l'autre des plateaux d'un condensateur plan prend sur l'un, celui qui est au potentiel le plus élevé, une charge positive, et sur l'autre une charge négative ; ces deux charges sont égales, indépendantes de la valeur du potentiel, mais proportionnelles à la force électrique du champ entre les deux plateaux, et liées non à la capacité de la sphère isolée dans l'espace $\left(\frac{s}{2}\right)$, mais à son rôle comme sphère d'épreuve en contact avec un plan infini.

Il m'est donc impossible de regarder comme autre chose qu'un lapsus l'énoncé précis de la page 74, lignes 13-18.

D'ailleurs on sait maintenant que le mécanisme de la conductibilité électrique des gaz est tout différent.

B. *La distribution des vitesses moléculaires dans les phénomènes de diffusion* (p. 83, 85, 86, 87, 89, 91).

1. C'est Clausius qui, dans sa discussion avec Maxwell au sujet de la conductibilité thermique, a montré l'importance de l'anisotropie de distribution des vitesses en milieu hétérogène; mais les méthodes qu'il a employées sont extrêmement pénibles et particulières; les méthodes générales sont celles que Maxwell a inaugurées dans son Mémoire de 1867.

Je voudrais seulement faire remarquer que le problème de la diffusion matérielle des gaz est de nature différente des autres problèmes

de diffusion (mouvement ou chaleur), car il ne comporte pas, comme les deux autres, d'état permanent sans transport de matière dans les deux sens opposés. En outre, par suite de la présence des deux matières, le choix du chemin moyen qui convient à la diffusion n'est pas intuitif.

Pour chaque matière, il y a deux sortes de chocs à considérer, les chocs contre molécules de même matière, et ceux contre molécules de matière différente. Faut-il considérer le chemin moyen résultant de tous ces chocs, la distribution des vitesses étant supposée isotrope? On aboutit alors à la conclusion que les chemins moyens des deux espèces de molécules sont différents, variables avec la concentration, et que (p. 90) les deux gaz marchent l'un à travers l'autre avec des vitesses inégales, fonction de la concentration. Pour rétablir l'égalité des débits opposés (en nombre de molécules), — constaté expérimentalement par l'uniformité de pression dans le gaz pendant la diffusion, — faut-il, comme M. O.-E. Meyer, superposer, sans aucune justification théorique, au mouvement de diffusion, un mouvement d'ensemble choisi de manière à produire la compensation (p. 91)? Sûrement non; j'ai montré ailleurs [1], et j'y reviendrai prochainement, que, contrairement aux vues de M. Meyer, les expériences de M. Waitz donnent un coefficient de diffusion indépendant de la concentration; et celles de M. Obermayer n'y sont pas contraires. Le mode de calcul, théoriquement arbitraire, de M. Meyer n'est donc nullement confirmé par l'expérience.

2. Au point de vue théorique, l'erreur commise n'est pas difficile à trouver; dans le choc de boules de masses différentes, les directions après le choc ne sont évidemment pas distribuées comme pour des boules de même masse. La boule la plus massive M conserve mieux sa vitesse, la moins massive m est envoyée dans des directions plus divergentes. Donc, lorsque le milieu est hétérogène, la distribution moyenne des vitesses de M est de révolution autour de la direction x de plus grande hétérogénéité, mais elle n'a pas de centre, et la vitesse est maximum vers les régions pauvres; l'excentricité est d'autant plus marquée que la concentration en molécules M est plus petite, et la chute de concentration plus rapide. La distribution des vitesses pour les molécules m est analogue. Le calcul du parcours moyen, qui,

---

(1) *La diffusion des gaz sans paroi poreuse dépend-elle de la concentration?* (*Congrès de Physique*, t. I; 1900.)

pour un mélange, dépend des vitesses, est tout entier à reprendre (p. 65) en tenant compte de cette différence de distribution; et il dépend de la direction envisagée.

Nul doute qu'en reprenant ainsi le problème théorique à la base, on retrouverait le coefficient de diffusion identique pour les deux gaz et indépendant de la concentration; car ces deux propriétés se retrouvent dans les résultats obtenus par Maxwell en 1867 au moyen d'une méthode de calcul générale et directe, qui ne laisse pas prise au doute, parce qu'elle introduit dès le début les anisotropies de distribution des vitesses, en supposant à la vérité une répulsion en raison inverse de la cinquième puissance de la distance entre les molécules; mais il y a des raisons de croire que cette loi de répulsion ne joue pas un rôle essentiel dans le résultat. C'est cette méthode de Maxwell que l'on trouve à la fin du Chapitre III, aux dernières pages du Volume.

M. B.

BIBLIOTHÈQUE NATIONALE B.F. IMPRIMÉS

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages

L'hypothèse moléculaire dans la Théorie des gaz v

Aperçu historique v

INTRODUCTION.

1. Représentation mécanique des propriétés des gaz 1
2. Calcul de la pression d'un gaz 8

CHAPITRE I.

Les molécules sont des sphères élastiques. — Il n'y a pas de forces extérieures ni de mouvements d'ensemble sensibles 15

3. Démonstration de Maxwell pour la loi de répartition des vitesses; fréquence des chocs 15
4. Démonstration de Maxwell pour la loi de répartition des vitesses (suite); valeurs des variables après le choc; chocs d'espèce contraire 23
5. La loi de répartition des vitesses de Maxwell est la seule possible 31
6. Signification mathématique de la grandeur H 37
7. La loi de Boyle-Charles-Avogadro. — Expression pour la chaleur transmise. 45
8. Chaleurs spécifiques. — Signification physique de la grandeur H 51
9. Nombre des chocs 58
10. Parcours moyens 65
11. Équation fondamentale du transport d'une grandeur quelconque par le mouvement moléculaire 69
12. Conductibilité de l'électricité et frottement intérieur des gaz 74
13. Conductibilité de la chaleur et diffusion des gaz 81
14. Deux sortes d'approximation. — Diffusion de deux gaz différents 87

CHAPITRE II.

Les molécules sont des centres de force. — Cas de forces extérieures et de mouvements sensibles des gaz 93

15. Développement de l'équation aux différentielles partielles de f et F 93
16. Développement de l'équation aux différentielles partielles de f et F (suite). — Discussion de l'influence des chocs 98
17. Dérivée par rapport au temps de sommes étendues à toutes les molécules d'une région 108

29 Août 6

Pages

18. Démonstration générale du principe de l'entropie. — Calcul des égalités qui correspondent à l'état stationnaire 116
19. Aérostatique. — Entropie d'un gaz pesant qui se déplace en satisfaisant aux égalités (147) 125
20. Forme générale des équations hydrodynamiques 132

CHAPITRE III.

Les molécules se repoussent avec une force inversement proportionnelle à la cinquième puissance de leur distance 144

21. Développement de l'intégration des termes provenant des chocs 144
22. Temps de relaxation. — Équations hydrodynamiques en tenant compte du frottement intérieur. — Calcul de B_5 par les fonctions sphériques 155
23. Conductibilité calorifique. — Deuxième méthode d'approximation 166
24. Valeur de l'entropie quand les égalités (147) ne sont pas satisfaites. — Diffusion 180

NOTES DE M. M. BRILLOUIN.

Note I. — Sur la loi de distribution des vitesses et sur la quantité H de Boltzmann 194

Note II. — Diffusions diverses 200

BIBLIOTHÈQUE NATIONALE RF IMPRIMÉS

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DE LA PREMIÈRE PARTIE.

28651 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins.